

ÉRIE A, N° 621.

N° D'ORDRE :

1337.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. J. LAVAUX.

1^{re} THÈSE. — SUR UNE ASSOCIATION NATURELLE DE DEUX DIMÉTHYL-
ANTHRACÈNES.

2^e THÈSE. — ÉTUDE SUR UN SYSTÈME D'UNITÉS MÉCANIQUES C. G. S.
PRATIQUES.

Soutenues le 17 janvier 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,	<i>Président.</i>
HALLER,	} <i>Examineurs.</i>
BLAISE.	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

ÉRIE A, N° 621.

N° D'ORDRE :

1337.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

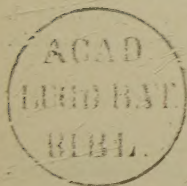
PAR

M. J. LAVAUX.

1^{re} THÈSE. — SUR UNE ASSOCIATION NATURELLE DE DEUX DIMÉTHYL-
ANTHRACÈNES.

2^e THÈSE. — ÉTUDE SUR UN SYSTÈME D'UNITÉS MÉCANIQUES C. G. S.
PRATIQUES.

Soutenues le 11 janvier 1910, devant la Commission d'Examen.



MM. E. BOUTY, *Président.*
HALLER, } *Examineurs.*
BLAISE.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur...	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
Professeurs..... {	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minérologie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
Professeurs adjoints... {	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

PREMIÈRE THÈSE.

SUR UNE ASSOCIATION NATURELLE

DE

DEUX DIMÉTHYLANTHRACÈNES.

INTRODUCTION.

Je me propose, ainsi que l'indique le titre de ce Mémoire, d'étudier un curieux mélange de deux diméthylanthracènes qu'on trouve généralement associés parmi les produits d'un certain nombre de réactions. Il présente les caractères apparents d'un corps défini, se montre à peu près inséparable par l'emploi des méthodes physiques seules et sur sa nature se sont mépris un certain nombre de chimistes, non des moindres, qui l'ont eu entre les mains. Friedel et Crafts dans trois réactions différentes, Anschütz d'abord, puis ailleurs Anschütz et Immendorff, Elbs et Wittich, enfin Zincke et Wachendorff obtinrent des corps auxquels ils attribuèrent tous la formule d'un diméthylanthracène.

Tous ces produits furent regardés par leurs auteurs comme des composés définis, et certains de ces corps leur parurent être identiques entre eux. C'est ainsi que, pour Friedel et Crafts, leurs trois produits n'étaient qu'un même composé. Pour Anschütz, il y avait identité entre ses deux produits et celui de Zincke et Wachendorff.

Enfin le dérivé d'Elbs et Wittich paraissait différent, tandis qu'entre ceux de Friedel et Crafts, d'une part, et d'Anschütz, d'autre part, on pouvait entrevoir une identité possible, mais non certaine, dont les auteurs, d'ailleurs, n'ont jamais parlé.

Ayant eu l'occasion de préparer l'un de ces corps, en faisant agir, suivant les indications de Friedel et Crafts, CH_2Cl_2 sur le toluène, en présence de AlCl_3 , je m'aperçus que la diméthylantraquinone dérivée de ce carbure était un mélange de deux isomères. Reprenant le carbure, je parvins à isoler l'un des constituants, en petite quantité, comme résidu moins soluble par des épuisements successifs du carbure brut par le toluène froid. Je l'appellerai carbure A; ce doit être le 1.6-diméthylanthracène. En oxydant la portion restée dissoute et épuisant par l'alcool la quinone brute ainsi obtenue, on isole comme résidu la quinone du second carbure, B, qu'on en peut régénérer par réduction et qui paraît être le dérivé 2.7. On peut par ce procédé obtenir la séparation des deux isomères et les isoler à l'état pur.

Par la suite, je reconnus qu'un autre produit dérivé du toluène avec $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ et AlCl_3 était le même mélange et j'examinai alors la liste des divers diméthylanthracènes connus. Certains, par leurs constantes physiques ou leur mode de formation, me parurent devoir être ce même mélange; je fus amené à les étudier. Il avait été décrit jusqu'ici 15 modes de production de diméthylanthracènes et de plus une quinone. Les voici :

Quinone :

1.4-diméthylantraquinone (on ne connaît pas le carbure) Gresly.

Carbures :

1° 1.3-diméthylanthracène (?) de Louise (β -diméthylanthracène);

2° 1.3-diméthylanthracène (?) de Gresly (incompatible avec le précédent);

3° 2.3-diméthylanthracène d'Elbs et Eurich;

4° 2.6-diméthylanthracène de J. Dewar et H.-O. Jones;

5° Diméthylanthracène de Friedel et Crafts par AlCl_3 , CH_2Cl_2 et toluène;

6° Diméthylanthracène de Friedel et Crafts par AlCl_3 , $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Cl}$ et $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}_3$;

7° Diméthylanthracène de Friedel et Crafts par AlCl_3 sur le chlorure de xyle;

8° Diméthylanthracène d'Anschütz par AlCl_3 , $\text{C}^2\text{H}_2\text{Br}^4$ et toluène;

9° Diméthylanthracène d'Anschütz et Immendorff par AlCl_3 sur le toluène;

10° Diméthylanthracène de Zincke et Wachendorff, dit *du goudron de houille*;

11° Diméthylanthracène d'Elbs et Wittich par AlCl_3 , CHCl_3 et toluène;

12° Diméthylanthracène d'Anschütz à partir d'un hydruure de tétraméthylanthracène;

13° α -diméthylanthracène de Louise;

14° Diméthylanthracène du pseudocumolstyrol;

15° Diméthylanthracène de Van Dorp.

On pourra, d'après cet aperçu historique, juger de l'état de la question, quand j'ai entrepris ces recherches, et du peu de développement des connaissances chimiques relatives à ces corps. Parmi eux, dans 7 cas, j'ai retrouvé le même mélange des carbures A et B. Dans un huitième cas décrit par Anschütz, j'ai reconnu le carbure B. Enfin, j'ai obtenu un nouveau corps, répondant à la formule d'un diméthylanthracène, de constitution encore inconnue, que j'appelle C.

L'étude des diverses réactions où prennent naissance les diméthylanthracènes A et B, l'étude de leur constitu-

tion et de quelques-uns de leurs dérivés les plus importants feront l'objet de ce Mémoire.

Voici la liste de ces réactions avec l'indication de leur valeur comparée comme mode de production de ces deux diméthylanthracènes; sept avaient été déjà décrites, M. Lombard et moi en avons étudié une huitième.

Nature.	Auteurs.	Valeur.
I. CH^2Cl^2 , toluène et AlCl^3	(Friedel, Crafts)	meilleure
II. $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$, id.	(Anschütz)	bonne
III. CHCl^3 , id.	(Elbs, Wittich)	passable
IV. AlCl^3 et toluène	(Anschütz, Immendorff)	infime
V. $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Cl}$, toluène, AlCl^3	(Friedel, Crafts)	mauvaise
VI. $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Cl}$, id.	(J. Lavaux, M. Lombard)	médiocre
VII. $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Cl}$ et AlCl^3	(Friedel, Crafts)	mauvaise
VIII. Diméthylanthracène de Zincke et Wachendorff		

PREMIÈRE PARTIE.

Étude des réactions

où se forment les diméthylanthracènes A et B.

I. — ACTION DU CHLORURE DE MÉTHYLÈNE SUR LE TOLUÈNE, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Expériences et résultats de Friedel et Crafts.

MM. Friedel et Crafts ont étudié cette réaction en 1887 (*Ann. Ch. Ph.*, 6^e série, t. XI, p. 265). Ils chauffaient doucement, dans un appareil à reflux, un mélange de

Toluène.....	250 ^g
CH^2Cl^2	90 ^g
et	
AlCl^3 (en trois fois : 35 ^g + 12 ^g + 12 ^g).....	59 ^g

Ils recueillaient à la façon ordinaire, dans un vase d'eau taré, 17^g de CH^2Cl^2 entraîné et 63^g de HCl . Après traitement de la masse par l'eau, décantation, séchage du liquide obtenu sur CaCl^2 , ils distillaient tout le produit et obtenaient ainsi, outre l'excès de toluène, du xylène, du ditolylméthane bouillant de 280° à 290° et un diméthylanthracène *f* 231°-232° qui donne une diméthylanthraquinone fusible vers 160°. Dans un précédent Mémoire publié en 1884 (*Soc. chim.*, 2^e série, t. XLI, p. 323), les auteurs indiquaient le point de fusion du carbure 225° et 150° pour la quinone.

Friedel et Crafts estiment ce carbure identique à celui qu'ils ont obtenu par le chlorure de benzyle et AlCl^3 réagissant sur le toluène, ou encore dans l'action de AlCl^3 sur le chlorure de xylène. Ils le rapprochent aussi du carbure de Zincke et Wachendorff, mais ne parlent pas de celui d'Anschütz décrit en juin de l'année 1886 et obtenu en faisant réagir $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$, AlCl^3 et le toluène.

Anschütz ne parle pas non plus du carbure de Friedel et Crafts décrit une première fois en 1884, mais il assimile comme eux le sien à celui de Zincke et Wachendorff. Cela m'amena à étudier par la suite les carbures de ces diverses provenances quand j'eus découvert la nature de celui que fournit CH^2Cl^2 .

Recherche des conditions les plus favorables.

En reprenant ces recherches j'ai fait les remarques suivantes :

1^o *Effet de quantités croissantes de AlCl^3 .* — Si pour les mêmes proportions de toluène (250^g) et de CH^2Cl^2 (90^g) on augmente progressivement AlCl^3 , en l'introduisant d'un seul coup au début, ce que j'ai trouvé préférable, il y a un gain rapide en carbures anthracéniques entre 60^g et 90^g de AlCl^3 , puis le gain croît ensuite len-

tement jusque vers 120^g de AlCl_3 qu'il n'y a pas intérêt à dépasser. C'est cette quantité que j'emploierai introduite en une fois, au lieu des 59^g de Friedel et Crafts ajoutés en trois fois.

Le Tableau suivant montre cette progression du rendement :

AlCl_3 employé.....	42 ^g	60 ^g	90 ^g	120 ^g
Diméthylanthracène total recueilli.	20 ^g	29 ^g	39 ^g ,7	42 ^g

En sens inverse, si l'on diminue de plus en plus AlCl_3 , la réaction a toujours lieu, mais ne donne presque plus de carbure anthracénique, et à sa place des quantités croissantes de ditolylméthane.

2° *Effet du brassage.* — L'effet du brassage pendant l'opération est favorable et très singulier. Il permet au dégagement de HCl de s'effectuer régulièrement à température plus basse et assure des rendements excellents et très constants. Si l'on vient à chauffer à une température suffisante et telle cependant qu'il n'y ait pas de dégagement appréciable de HCl au repos, on voit, en agitant, se dégager un torrent de ce gaz, qui cesse dès qu'on s'arrête et reprend par l'agitation. La liqueur semble posséder les propriétés d'une solution sursaturée de HCl , dont le brassage suffirait à rompre l'équilibre, sans avoir besoin d'une élévation de température. HCl se dégageant ne pourrait plus limiter la réaction, qui deviendrait plus facile et donnerait de meilleurs résultats.

J'ai constaté très nettement ce même phénomène dans un certain nombre de réactions en présence de AlCl_3 (CH_2Cl_2 sur toluène ou sur ditolylméthane, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ et CHCl_3 sur toluène). Je le crois général au moins dans certaines conditions d'expérience.

Comme il est très avantageux de procéder avec brassage pour la préparation des diméthylanthracènes, j'emploierai toujours cet artifice.

Préparation du diméthylanthracène.

Opération. — J'opère généralement sur 250^g de toluène, 90^g de CH_2Cl_2 et 120^g de AlCl_3 .

Le toluène doit être privé de composés sulfurés (thio-tolène), au moyen de AlCl_3 , suivant la méthode de MM. Haller et Michel, puis rectifié avec soin.

On emploiera AlCl_3 pulvérisé finement et rapidement en évitant le contact prolongé de l'air.

J'introduis le tout ensemble dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, terminé par un tube abducteur de sûreté qui conduira le gaz HCl dans un flacon d'eau taré sans crainte des absorptions. Le ballon étant plongé dans l'air au début et agité doucement, la réaction s'amorce bientôt. A partir de ce moment, je règle la température en refroidissant, grâce à une capsule pleine d'eau où je plonge le ballon de temps à autre, de telle façon que le dégagement d'acide chlorhydrique soit faible au repos, très vif par une agitation continue et cesse tout de suite si l'on arrête le brassage. C'est à ce signe qu'on reconnaît la température la plus convenable. Par la suite, il faudra chauffer un peu l'eau de la capsule et la porter peu à peu à 90° pour finir. Quand à cette température il ne se dégage presque plus de gaz HCl , l'opération est terminée. On a recueilli dans le flacon d'eau taré 63^g de produits qui se décomposent en 55^g de HCl et 8^g de CH_2Cl_2 . On traite ensuite par l'eau.

La couche liquide surnageante est une sorte de bouillie claire, jaune rougeâtre, qui tient en suspension 90 pour 100 du diméthylanthracène produit, soit 39^g, tandis que 3^g seulement y sont en dissolution. Aussi j'ai modifié complètement ici le procédé employé par Friedel et Crafts; au lieu de tout distiller, j'essore immédiatement le produit à la trompe. C'est un peu pénible à cause de l'eau qui

reste, mais j'obtiens de suite la presque totalité du diméthylanthracène, très propre après un simple lavage, sur le filtre même, avec un peu de toluène. Je ne distille que la liqueur filtrée qui me cédera ainsi les 3^s de carbure anthracénique dissous.

Ce carbure provenant soit de la filtration, soit de la distillation, purifié par cristallisation dans le toluène, est un corps cristallisé en larges lamelles verdâtres, nacréées, fusibles à 225°. C'est le produit principal de la réaction, mélange des diméthylanthracènes A et B.

Fractionnement des produits liquides. — En soumettant le liquide filtré à la distillation, celle-ci commence avant 110° et subit un arrêt au-dessus de 200°. En augmentant le feu après cette première portion, la température d'ébullition monte brusquement entre 280° et 290° et s'y maintient longtemps, tandis que passe du ditolylméthane. Un peu au-dessus de 300°, nouvel arrêt; on enlève le thermomètre et l'on distille à grand feu. Il passe alors des huiles jaunes, où cristallise, par refroidissement, le carbure anthracénique.

En rectifiant les premières portions avec soin, j'y ai isolé et dosé du benzène, dont était rigoureusement exempt le toluène initial qu'on retrouve en majeure partie inaltéré. J'y ai trouvé également des xylènes avec des triméthylbenzènes et des portions plus méthylées encore. Le xylène lui-même avait été étudié par Friedel et Crafts, qui y ont trouvé les isomères méta et para, et y supposent la présence de l'ortho.

En rectifiant la deuxième portion, ce ditolylméthane est vite amené à bouillir entre 280° et 290°. En insistant, on arrive à faire passer la majeure partie vers 289°; pourtant le liquide obtenu ne présente pas les caractères d'un corps pur unique, car, si l'on vient à rectifier mieux encore ces portions, elles donnent des fractions qui s'échelonnent comme au début de 280° à 290°. Ce fait

s'accorde avec d'autres, comme l'action des réactifs qui m'ont conduit à voir là un mélange d'isomères que j'étudierai dans la seconde Partie de ce travail.

Enfin, pour traiter les portions élevées, je recueille en bloc tout ce qui passe au-dessus du ditolylméthane; le carbure anthracénique cristallise par refroidissement; je l'essore à la trompe et le lave avec quelques gouttes de toluène sur le filtre même. Ce toluène, distillé avec les huiles provenant de la filtration, se sépare sans difficulté, puis vient encore du ditolylméthane et de nouveau des huiles cristallisables. On en retire par filtration de nouvelles quantités de carbures anthracéniques, et ainsi de suite. En répétant ces opérations autant qu'il est utile, on arrive à séparer les produits huileux supérieurs en ditolylméthane, en carbures solides et produits goudronneux qui restent comme résidus.

Ces carbures solides sont, au début, constitués par le mélange fusible à 225° des isomères A et B, déjà rencontré dans le produit principal de la réaction. Ensuite, on y trouve aussi un nouveau carbure, C, dont je vais parler et du β -méthylantracène dont il sera question ensuite.

Étude des produits solides.

Carbure C. — Au cours du traitement qui vient d'être décrit, les quantités de carbure fusible à 225° , qu'on recueille à chaque distillation, diminuent rapidement. Ce produit n'est que médiocrement soluble dans le toluène froid, ce qui permet précisément de le laver sur le filtre avec ce liquide. Mais alors que les premières fois ces lavages semblent dissoudre peu de matière, il n'en est promptement plus de même, à la suite des distillations successives dont je viens de parler. Bientôt le lavage entraîne des quantités de plus en plus grandes de matière;

cela arrive enfin au point que tout le carbure recueilli sur le filtre tombe en déliquescence par quelques gouttes de toluène. Celui-ci après avoir traversé le papier, s'évaporant ensuite dans le vide de la trompe, laisse cristalliser le corps dissous dans le vase à filtration. Il y a là l'indice d'un nouveau composé, non découvert par Friedel et Crafts, et d'une extraordinaire solubilité dans le toluène.

Pour l'isoler, je recueille à part le toluène qui a servi au lavage des carbures solides de distillation, surtout à partir du moment où il commence à dissoudre notablement de matière. En l'évaporant au bain-marie, on obtient le produit qui se solidifie par refroidissement, mélangé d'huiles. On enlève celles-ci en essorant d'abord à la trompe, puis sur plaque poreuse. Enfin, on cristallise le corps dans l'alcool; il y est assez soluble à chaud, bien moins à froid. Dans cet état, il fond vers 70° à 80°, mais n'est pas encore tout à fait pur. Dans la troisième Partie de ce travail, je dirai comment on peut purifier davantage le carbure C, qu'on amène à fondre à 86° et auquel l'analyse assigne la composition d'un diméthylanthracène. Sa quantité est très faible auprès de celle du produit fusible à 225°.

Traitement du carbure fusible à 225°. — Après avoir réuni les divers échantillons du carbure fusible à 225°, provenant soit de la filtration du produit brut de la réaction, soit de la distillation des liqueurs, je procède à la séparation des éléments du mélange en l'épuisant, sur un filtre sans plis, par du toluène froid.

Je suis la marche de l'épuisement, en prenant de temps à autre le point de fusion du résidu qui augmente peu à peu vers la fin. Lorsqu'il approche de 236°, j'achève la purification du carbure en le cristallisant dans le toluène bouillant plusieurs fois de suite, jusqu'à point de fusion constant, qui atteint 240°. Le corps ainsi obtenu est pur, c'est le diméthylanthracène A.

Les portions du produit dissoutes vers la fin de l'épuisement et riches en carbure A, récupérées par distillation du toluène et soumises à un nouveau traitement semblable, donneront encore un peu du même isomère.

Le reste du carbure, récupéré à son tour de sa dissolution, est maintenant pratiquement inséparable par les méthodes physiques, dissolution dans différents dissolvants, sublimation fractionnée, fusion fractionnée. Il fond encore à 225°. Je l'oxyde par une solution acétique de Cr O^3 en diméthylanthraquinones que j'épuise par l'alcool froid sur un filtre sans plis, exactement comme les carbures par le toluène. Le résidu cristallisé dans l'alcool bouillant jusqu'à point de fusion fixe 236°,5 est la quinone du second diméthylanthracène B. Peu soluble, elle se sépare bien de son isomère A, mais elle est peu abondante et la majeure partie du produit resté dissous dans l'alcool est de la quinone A impure. Elle est souillée d'un peu de quinone B qu'il m'a été impossible jusqu'ici d'enlever par aucune méthode physique.

J'ai essayé un certain nombre de dissolvants ainsi que la sublimation fractionnée dans le vide, sans résultat. Cette quinone A impure fond 4° ou 5° plus bas que le corps pur, fusible lui-même à 169°. Elle représente la majeure partie du produit initial soumis au dédoublement et resterait sous cette forme, inutilisable. On peut pourtant, au prix d'une perte de 50 pour 100 de matière, réduire cette quinone impure par le zinc et l'ammoniaque et obtenir des quantités notables de carbure A légèrement souillé de B qu'on purifiera facilement par cristallisation dans le toluène. Le carbure B s'obtiendra par réduction de sa quinone par le zinc et l'ammoniaque; il fond à 244°,5.

Le carbure fusible à 225° est donc un mélange de deux isomères fusibles à 240° et 244°,5. Après en avoir ainsi fait l'analyse, je l'ai reproduit par synthèse, en mélan-

gçant par parties égales les deux constituants. Le mélange artificiel fond, comme le produit naturel, vers 225°, et ce point est peu sensible aux changements de proportions.

Présence du β -méthylanthracène. — Si l'on distille par fractions le toluène provenant de l'épuisement et qu'on laisse chaque fois cristalliser, pour récupérer le carbure resté dissous, on s'aperçoit que le point de fusion des dernières fractions ainsi obtenues finit par s'abaisser graduellement, malgré que le produit puisse être obtenu encore très propre. Il y a là l'indice d'un nouveau corps, non encore isolé et plus soluble que les diméthylanthracènes.

Pour l'obtenir, j'ai fractionné d'une façon méthodique la concentration et la cristallisation des liqueurs mères et constaté que le point de fusion s'abaisse graduellement de 225° à 205° environ. Je mets à part toutes les portions qui fondent au-dessous de 210°. Les portions supérieures dissoutes dans le toluène et soumises au même traitement donneront de nouvelles quantités de matière fusible entre 210° et 205°. Celle-ci, épuisée sur un filtre sans plis, par l'alcool froid, laisse un résidu riche en carbure fusible à 225°.

La portion dissoute, récupérée par distillation et recristallisée dans un mélange d'alcool avec un quart de son volume de toluène, est maintenant très pure. Elle fournit des paillettes nacrées, blanches, fusibles à 204°,5. Le résultat de la combustion s'accorde mieux avec la formule d'un monométhyl qu'avec celle d'un diméthylanthracène.

	Trouvé.	Monométhyl- anthracène.	Diméthyl- anthracène.
C pour 100.....	93,60	93,75	93,20
H pour 100.....	6,39	6,25	6,80

Les nombres trouvés sont intermédiaires entre les deux théories, mais seraient mauvais pour un diméthylanthra-

cène, car, contrairement à ce qui arrive dans toute bonne combustion, on aurait perdu de l'eau et, mieux encore, gagné du carbone.

Le faible écart entre les deux théories m'a fait chercher d'autres preuves que le résultat de l'analyse. J'ai oxydé le carbure et obtenu, par CrO_3 en solution acétique, une quinone fusible à 176° environ. Je dois à l'obligeance de M. Haller un échantillon de β -méthylanthraquinone commerciale, extraite des résidus de préparation de l'anthraquinone. Ce corps fond à 177° et, en le mélangeant avec le précédent, son point de fusion n'est pas affecté, il reste de 176° à 177° . Le corps fusible à $204^\circ,5$ est donc avec certitude le β -méthylanthracène pour lequel on a donné les points de fusion 203° (Bernstein) et 199° - 200° d'après d'autres.

La formation du β -méthylanthracène, qui n'a lieu qu'en très petite quantité, s'explique bien, si l'on songe qu'il se produit, dans la réaction même, un peu de benzène, dont une molécule peut se combiner avec une de toluène et deux de CH_2Cl_2 , pour lui donner naissance.

Ce carbure peut provenir encore partiellement de la perte d'un groupe CH_3 , sous l'influence de AlCl_3 , par les diméthylanthracènes; des phénomènes analogues ont été souvent constatés.

Préparation du ditolylméthane. — Dans le cours de cette étude j'ai pu remarquer que la variation du poids de AlCl_3 mis en jeu modifie, en sens inverse l'une de l'autre, les quantités de diméthylanthracène et de ditolylméthane produites. Voici quelques résultats d'expériences portant toujours sur 250^g de toluène et 90^g de CH_2Cl_2 . AlCl_3 varie seul.

AlCl_3 .	Diméthyl- anthracène.	Ditolyl- méthane.
40^g	20^g	38^g
65	32	26
90	40	8

C'est guidé par ces données que M. Lombard et moi avons entrepris, en vue d'une étude ultérieure, de déterminer les meilleures conditions de formation du ditolylméthane. Nous avons reconnu qu'il est possible d'orienter à son gré la réaction pour lui faire produire soit des carbures anthracéniques, soit du ditolylméthane, et cela surtout en faisant varier convenablement la quantité de AlCl_3 . Pour la préparation du ditolylméthane, l'opération est conduite comme précédemment; la seule différence est que la réaction moins vive ne s'amorce pas d'elle-même, il faut chauffer dès le début et terminer à 100° . Le brassage produit ici un effet aussi net que dans la préparation du diméthylanthracène. Les meilleures proportions sont les suivantes; je les donne en regard de celles qui conviennent à l'obtention du diméthylanthracène :

Ditolylméthane.		Diméthylanthracène.	
CH^2Cl^2	90 ^g	CH^2Cl^2	90 ^g
AlCl_3	15	AlCl_3	120
Toluène.....	1500	Toluène.....	250
Rendement 60 pour 100 de la théorie, soit 120 ^g de ditolyl- méthane brut avec 6 ^g à 8 ^g de diméthylanthracène		Rendement 64 pour 100 de la théorie, soit 42 ^g de dimé- thylanthracène avec 6 ^g à 7 ^g de ditolylméthane brut	

Les rendements sont calculés par rapport à CH^2Cl^2 actif, en défalquant la petite portion entraînée par le courant gazeux, 3^g à 4^g environ. Il se forme 62^g à 63^g de HCl . Lorsqu'on traite par l'eau, on ne voit plus apparaître à l'état solide le diméthylanthracène; il reste dissous, on le recueille par distillation après le ditolylméthane.

Étude sur le mécanisme et la théorie de la réaction.

Théorie de Friedel et Crafts. — Friedel et Crafts ont donné de leur réaction une théorie qui peut se résumer ainsi qu'il suit.

Une première molécule de chlorure de méthylène, agissant sur deux molécules de toluène, donne du ditolylméthane qui, en présence d'une seconde molécule de CH_2Cl_2 , se transforme en dihydrure de diméthylanthracène. Celui-ci agirait comme réducteur sur une troisième molécule du même corps en produisant du chlorure de méthyle et en passant lui-même à l'état de diméthylanthracène.

On ne trouve pas le chlorure de méthyle dans les produits de la réaction ; seulement les auteurs constatèrent la présence de xylène qui provenait, d'après eux, de l'action de ce CH_3Cl sur le toluène. Dans tout ceci, il n'y avait qu'une hypothèse très vraisemblable, mais pas de preuve absolue. Or j'ai moi-même constaté la formation de benzène que n'avaient pas vue Friedel et Crafts, et cela en partant de toluène spécialement rectifié à cet égard et qui en était exempt. Ce benzène prend naissance par l'effet d'un phénomène bien connu, découvert par Anschütz dans l'action de AlCl_3 , sur les chaînes latérales des carbures aromatiques. Le toluène, par exemple, est partiellement transformé en benzène avec production d'une quantité correspondante de xylène et homologues supérieurs.

On voit que l'explication donnée par Friedel et Crafts de la présence du xylène n'est qualitativement pas nécessaire, puisque sûrement il s'en forme, en dehors de cela, une quantité équivalente en benzène que j'ai trouvé. Seule une détermination quantitative du benzène et du xylène pouvait trancher la question.

D'autre part, Friedel et Crafts admettent que le ditolylméthane formé d'abord se transforme ensuite en carbure anthracénique. C'est *a priori* très probable. Pourtant il ne serait pas absurde d'objecter qu'il y a peut-être là deux réactions parallèles et non consécutives. J'ai tenu à être fixé sur ces deux points.

Vérifications expérimentales. — Je dois dire tout de

suite que les faits ont complètement prouvé la justesse des vues de Friedel et Crafts. Les expériences que j'ai effectuées à cet égard ont porté sur la réduction du chlorure de méthylène et la transformation du ditolylméthane en diméthylantracène.

I. RÉDUCTION DE CH^2Cl^2 EN CH^3Cl . — Il y a réduction d'un tiers de CH^2Cl^2 en CH^3Cl , avec formation de xylène et d'un peu d'homologues supérieurs.

Dans un essai, je rectifie avec soin toutes les parties de façon à séparer absolument le benzène d'une part et de l'autre le xylène, que je compte en bloc avec la petite quantité de ses homologues supérieurs. Cela n'amène pas d'erreur appréciable, vu leur faible importance. D'autre part, je détermine le poids de CH^2Cl^2 entraîné par le courant gazeux, qui vient se condenser dans l'eau avec l'acide chlorhydrique, et je peux calculer, par différence, celui qui a réagi réellement. Un tiers de cette quantité (une molécule sur trois) doit, dans la théorie de Friedel et Crafts, être convertie en chlorure de méthyle et de là en xylène, comme le représente l'équation



Dans une expérience, j'ai employé 91^g de CH^2Cl^2 dont 9^g ont été entraînés par le courant gazeux et dont 82^g ont donc agi réellement. Le tiers, soit 27^g, 33, a dû, d'après la théorie précédente, se réduire en chlorure de méthyle pour donner ensuite 34^g, 1 de xylène.

Or je trouve, dans cet essai, qu'il s'est produit 3^g, 5 de benzène, qui n'a pu se former que grâce à la production simultanée de 4^g, 8 de xylène, sous l'influence de AlCl^3 . Donc si la théorie de Friedel et Crafts est exacte, et si l'on tient compte du xylène correspondant aux 3^g, 5 de

benzène isolés, il aurait dû se former $4^{\text{e}}, 8 + 34^{\text{e}}, 1$, soit $38^{\text{e}}, 9$ de diméthylbenzène.

L'expérience m'a permis d'en isoler 41^{e} .

Cet accord entre la théorie et la pratique est très concluant, surtout si l'on remarque combien est importante la quantité de xylène dont la provenance répond à la théorie qu'il s'agit de vérifier, $34^{\text{e}}, 1$, par rapport à celle, $4^{\text{e}}, 8$, qui provient de l'autre cause. Cette dernière ne paraît plus que secondaire.

On eût dû trouver exactement 5^{e} de benzène, au lieu de $3^{\text{e}}, 5$ pour les 41^{e} de xylène fournis par l'expérience. Il semble donc manquer $1^{\text{e}}, 5$ de benzène qui me paraît avoir servi à la formation de la petite quantité de β -méthylanthracène dont j'ai constaté l'existence. Ce corps pourrait provenir de l'action de deux molécules de CH^2Cl^2 sur une de toluène et une de ce benzène manquant.

Mais on pourrait invoquer encore pour sa formation l'enlèvement partiel de groupes CH^3 aux diméthylanthracènes, sous l'influence de AlCl^3 .

II. TRANSFORMATION DU DITOLYLMÉTHANE EN DIMÉTHYLANTHRACÈNE. — Je vais montrer que le carbure anthracénique se forme par transformation du ditolylméthane.

Cette transformation se trouve déjà indiquée par le fait de la variation inverse du diméthylanthracène et du ditolylméthane quand on modifie les proportions de AlCl^3 . En se reportant au Tableau donné page 13, on pourra voir la disparition graduelle du ditolylméthane à mesure qu'augmente le carbure anthracénique.

Pour étudier cette transformation, j'ai fait deux expériences différentes.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — *Action de CH^2Cl^2 et AlCl^3 sur le ditolylméthane.* — L'action directe de CH^2Cl^2 sur ce carbure, en l'absence de tout dissolvant, donne directement le diméthylanthracène et non pas son dihydrure

qu'on pourrait attendre. Celui-ci doit perdre H^2 par le même mécanisme que celui qui vient d'être étudié; seulement, s'il y a ici réduction d'un tiers de CH^2Cl^2 en CH^3Cl , je n'ai pas encore élucidé ce que devient, dans cette réaction, ce dernier corps.

De bonnes proportions, pour effectuer cette opération, sont les suivantes :

Ditolylméthane.....	10 ^g
CH^2Cl^2	15
$AlCl^3$	15

On mélange le tout, la réaction s'amorce sans chauffer; il faudra même refroidir un peu au début, puis chauffer vers la fin et terminer à l'ébullition du bain d'eau. L'agitation produit ici le même effet caractéristique déjà décrit. Il reste dans le ballon une masse pâteuse qu'on traite par l'eau et qui devient alors demi solide. Après décomposition complète et pas avant, pour éviter toute combinaison possible, j'introduis 50^{cm³} de toluène qui sert à délayer la masse goudronneuse. Le liquide obtenu, séparé de l'eau qu'il recouvre, tient en suspension un corps solide qui est le diméthylanthracène. On en recueille par filtration à la trompe 3^g,5; la distillation du liquide restant en donne encore 0^g,5; au total, 4^g.

Cette réaction se fait très bien. Elle montre la transformation possible du ditolylméthane en diméthylanthracène et je compte l'employer à effectuer, à partir de ditolylméthanes connus, la synthèse de diméthylanthracènes. Pourtant l'expérience précédente ne prouve pas qu'en présence de toluène, dans les conditions de l'action de CH^2Cl^2 sur ce carbure, cette réaction possible intervienne réellement et je lui préfère à ce point de vue l'expérience suivante.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. — *Action de CH^2Cl^2 et $AlCl^3$ sur le ditolylméthane en présence de toluène.* — Pour

trancher la question, il fallait montrer directement la transformation du ditolylméthane par CH^2Cl^2 , en diméthylanthracène au sein même de la réaction.

Remarquons que dans la réaction normale, d'après la théorie qu'il s'agit de vérifier, un tiers de CH^2Cl^2 doit fournir du ditolylméthane, qu'un second tiers transforme en diméthylanthracène pendant que le troisième tiers se trouve réduit en CH^3Cl . On voit que, s'il en est ainsi, on pourrait remplacer jusqu'à un tiers, mais pas plus, du CH^2Cl^2 utilisé, par la quantité de ditolylméthane qu'il peut produire, sans que rien dût être changé dans la marche de l'opération. C'est ce que j'ai fait.

Dans une opération habituelle, 81^g de CH^2Cl^2 , sur 90^g introduits, agissent réellement, tandis que 9^g sont entraînés avec HCl . Je remplace donc le tiers de 81^g de CH^2Cl^2 , soit 27^g, par les 62^g de ditolylméthane auxquels ils correspondent. Il faut pour cela prendre 63^g de chlorure de méthylène dont 9^g sont destinés à être entraînés, ce qui se produit en effet, et 54^g (soit deux fois 27), à réagir.

J'ai effectué parallèlement une réaction ordinaire et constaté que les diméthylanthracènes obtenus sont les mêmes. Comparons les résultats.

I. Réaction modifiée.		II. Réaction normale.	
Toluène.....	250 ^g	Toluène.....	250 ^g
CH^2Cl^2	63	CH^2Cl^2	90
Ditolylméthane.....	62	AlCl^3	90
AlCl^3	90		
Diméthylanthracène obtenu.....	39,2		39,2
Ditolylméthane brut recueilli.....	8		8

On voit nettement que la substitution effectuée ne modifie rien dans l'opération. Cependant les 54^g de

CH^2Cl^2 actifs auraient dû donner seulement 26^g de carbure anthracénique, au même rendement que dans la réaction normale. D'autre part, il a disparu 62^g — 8^g, soit 54^g de ditolylméthane ou 87 pour 100 de ce qu'on avait mis en réaction. Il est donc prouvé que 87 pour 100 du ditolylméthane s'est transformé pour fournir du diméthylanthracène, dont la quantité serait inexplicable sans cela.

J'ai utilisé cette réaction à transformer en diméthylanthracène le ditolylméthane des opérations précédentes; seulement j'ai depuis trouvé avantage à augmenter la dose de AlCl^3 jusqu'à 120^g. On doit obtenir alors 42^g de diméthylanthracène. Enfin, il faut ici, pour amorcer la réaction, chauffer un peu dès le début.

Combinaison du diméthylanthracène avec AlCl^3 . — Diverses remarques faites dans le cours de cette étude m'ont amené à formuler l'opinion suivante :

Le chlorure d'aluminium donne avec les carbures anthracéniques formés une combinaison assez stable qui le retient et qui paraît différente de celles qu'il fournit en général avec les autres carbures. Cela n'a pas lieu avec le ditolylméthane et explique la haute teneur en AlCl^3 nécessaire pour orienter la réaction vers la formation du diméthylanthracène plutôt que du ditolylméthane.

On a déjà une preuve de cette combinaison dans le fait qu'on retrouve tout le carbure anthracénique et AlCl^3 dans la couche dense et fortement colorée qu'on rencontre dans le produit brut de la réaction, tandis que la couche légère et peu colorée qui surmonte la précédente et qui sera surtout visible dans les préparations moins riches en AlCl^3 contient surtout du toluène et le ditolylméthane.

Une autre preuve plus nette c'est que tout le carbure anthracénique, avant le traitement par l'eau, se trouve en dissolution dans le produit brut, tandis qu'après ce traitement, sur 42^g de diméthylanthracène formés,

39^g se précipitent à l'état solide et 3^g seulement restent dissous. Ce corps, avant l'action de l'eau, ne pouvait donc pas être, à l'état libre, dissous à la dose de 42^g dans une liqueur qui n'en peut retenir que 3^g.

Enfin, j'ai constaté la formation directe très facile de cette combinaison de AlCl_3 avec les carbures anthracéniques en général, diméthylanthracène, β -méthylanthracène et anthracène. Il suffit de mettre en présence les deux corps et d'y ajouter un dissolvant tel que CS_2 ou benzène pour que la combinaison s'effectue avec élévation de température, par simple addition, sans dégagement de HCl . On obtient une masse visqueuse, de coloration très foncée, peu soluble dans le dissolvant, que l'eau décompose en régénérant le carbure. Rien qu'en broyant à sec le carbure avec AlCl_3 , on voit déjà la coloration se foncer peu à peu, indice que la combinaison se forme, mais elle est immédiate si l'on humecte avec le dissolvant. Cette combinaison se distingue de celles que forme en général AlCl_3 avec les carbures aromatiques tels que benzène, toluène, etc., en ce que celle-ci se produit par addition et très abondamment, les autres par substitution avec dégagement de HCl et en très faible quantité, le plus souvent à l'état de traces.

Hypothèse sur la constitution et le rôle de cette combinaison. — Cette combinaison d'addition propre aux carbures anthracéniques m'a conduit à penser qu'elle doit intéresser des éléments particuliers à l'anthracène comme la liaison assez mobile qui relie les deux carbones méso.

Elle pourrait se représenter par la formule



analogue au dichlorure d'anthracène

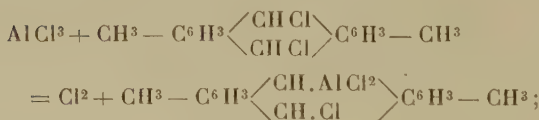
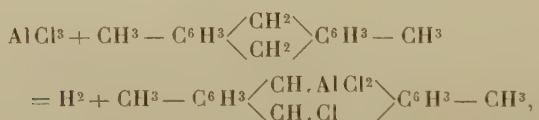


alors que la combinaison benzénique, produit de substitution, doit être



Une telle combinaison, sous l'influence de l'eau, doit se scinder en $AlCl^3$ et anthracène.

De plus, cette formule permet de comprendre la formation de diméthylanthracène à la place de son hydrure dans l'action de CH^2Cl^2 sur le toluène, ou de son dichlorure dans celle de $CHCl^3$ sur le même carbure que nous étudierons plus loin. On conçoit que, pour donner cette combinaison, le dihydrure ou le dichlorure anthracénique soient décomposés par $AlCl^3$ avec formation de H^2 ou Cl^2 naissants qui peuvent produire la réduction constatée de CH^2Cl^2 en CH^3Cl ou l'effet chlorurant invoqué par Elbs et Wittich :



tandis que, en l'absence d' $AlCl^3$, le dihydrure d'anthracène ne peut agir par simple contact comme réducteur sur CH^2Cl^2 . C'est un corps assez stable pour être fondu, sublimé et distillé sans décomposition. Celle-ci ne se produit qu'en rouge sombre.

Il en est de même pour l'action chlorurante du dichlorure anthracénique qui ne se comprendrait pas sans l'influence de $AlCl^3$. On sait, en effet, que le dichlorure d'anthracène est bien un corps instable, mais non chlorurant; il perd facilement HCl , mais non Cl^2 .

Conclusions sur l'action de CH^2Cl^2 sur le toluène.

— Pour conclure et pour résumer ce qui précède, je dirai :

1° Que cette réaction donne d'abord du ditolylméthane;

2° Ce corps est ensuite transformé en dihydrure de diméthylanthracène;

3° Celui-ci, sous l'influence de AlCl^3 , s'y combine en perdant H^2 , et cette combinaison traitée par l'eau donne le diméthylanthracène, les deux isomères A et B surtout, avec une trace d'un troisième C;

4° L'hydrogène perdu par le dihydrure est employé intégralement à la transformation de $\frac{1}{3}$ de CH^2Cl^2 , utilisé en CH^3Cl ; celui-ci se combine au toluène pour donner toute la série des polyméthylbenzènes;

5° Sous l'influence de AlCl^3 , une petite quantité du toluène donne du benzène, en perdant CH^3 qui se fixe sur d'autres molécules du même corps pour donner encore des polyméthylbenzènes; cette seconde cause de formation de ces corps est sensiblement cinq fois moins importante que la précédente; la quantité de benzène formée est toujours très faible, moins de 2 pour 100 du poids du toluène employé;

6° Une faible portion de ce benzène paraît réagir à son tour sur 1^{mol} de toluène et 2^{mol} de chlorure de méthylène, pour donner finalement un peu de β -méthylanthracène. Peut-être encore ce carbure prend-il naissance, aux dépens du diméthylanthracène, par perte d'un groupe CH^3 , sous l'influence de AlCl^3 .

II. — ACTION DU TÉTRABROMURE D'ACÉTYLÈNE SUR LE TOLUÈNE, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Expériences et résultats d'Anschütz.

Anschütz, en 1886 (*Lieb. An.*, t. CCXXXV, p. 172), a étudié cette réaction. Il ajoute peu à peu 60^g de chlo-

rure d'aluminium à un mélange de 30^g de tétrabromure d'acétylène et de 250^g de toluène chauffé au bain de paraffine. La réaction commence à 90°; il ne faut pas la pousser à bout, cela augmenterait les goudrons.

Après traitement par l'eau, Anschütz sèche son produit sur le chlorure de calcium, puis le distille dans le vide, pour enlever la majeure partie du toluène. Le résidu de goudrons, repris par la benzine et abandonné au repos pendant une nuit, laisse déposer un corps solide qu'il essore et cristallise dans le benzène ou l'acide acétique. C'est un diméthylanthracène en paillettes d'un jaune verdâtre, fusibles à 225° et donnant, par oxydation, une quinone fusible à 156°, un acide méthylanthraquinone carbonique qui fond vers 250° et un acide anthraquinone dicarbonique qui, avec la lessivé de potasse, fournit une solution violette.

Pour Anschütz, la production du diméthylanthracène paraît n'être qu'une réaction secondaire. J'ai reconnu par la suite qu'on peut la rendre importante, au contraire.

L'auteur considère son carbure comme identique à celui de Zincke et Wachendorff dont il sera question plus loin.

Anschütz ne parle pas du carbure de Friedel et Crafts, fourni par le chlorure de méthylène, sur lequel avait déjà paru un premier Mémoire en 1884.

R. Anschütz et H. Immendorff avaient eux-mêmes publié un précédent Mémoire sur le même sujet également en 1884 (*B.*, t. XVII, p. 2816), où les expériences d'Anschütz sont relatées et où les auteurs disent que, dans l'action du tétrabromure d'acétylène sur le toluène, il se produit, outre le diméthylanthracène, du benzène et du xylène, dus à une action particulière de AlCl_3 sur le toluène.

Enfin, dans ce même Mémoire de 1884, Anschütz annonce que l'action de AlCl_3 sur le toluène à l'ébulli-

tion donne, outre du benzène et du xylène, un diméthylanthracène qu'il reconnaît être le même que celui donné par le toluène et $C^2H^2Br^4$. Le carbure ainsi obtenu fera l'objet d'un Chapitre spécial.

Préparation du diméthylanthracène.

Par une recherche systématique, comme dans la réaction de CH^2Cl^2 sur le toluène, j'ai d'abord déterminé les conditions les plus favorables à la réaction. J'ai reconnu que :

1° Les rendements en diméthylanthracène croissent encore ici jusqu'à une certaine limite avec la quantité de $AlCl^3$;

2° Le brassage produit aussi les mêmes effets qu'avec CH^2Cl^2 ;

3° On peut avantageusement augmenter la proportion de $C^2H^2Br^4$ employée par Anschütz.

Je me suis arrêté au mode suivant pour une opération :

Je mélange 500^g de toluène, 100^g de $C^2H^2Br^4$ et 125^g de $AlCl^3$ pulvérisé. Le toluène a été purifié et débarrassé de thiotolène par la méthode de MM. Haller et Michel (action de $AlCl^3$).

Je chauffe au bain d'huile avec réfrigérant ascendant et tube abducteur de sûreté vers la température de 90° d'abord. Plus tard, on l'élèvera à 100°, 110°, 120° et pour finir quelques instants à 125°, sans s'y attarder et sans dépasser. Le terme le plus sûr est l'accroissement de poids du flacon d'eau taré ; quand il atteindra 46^g (toluène + HBr), on arrêtera l'opération. Au delà, on altérerait le produit.

On conduira l'expérience exactement comme celle au chlorure de méthylène, en ce sens qu'il convient de chauffer juste assez pour n'avoir de dégagement rapide de HBr que grâce à une agitation très fréquente, presque

continue, surtout pendant la phase active de la réaction, qui se manifeste de 90° à 100°.

Après le traitement habituel par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on obtient un liquide épais rouge brun qui tient en suspension, à l'état de poudre jaune, 23^g, 5 de diméthylanthracène. Je le recueille en filtrant à la trompe le liquide grossièrement décanté, comme dans la réaction de CH_2Cl_2 ; le carbure restant est lavé avec un peu de toluène sur le filtre même; il est de suite très propre. Le toluène mélangé de goudrons qui a passé en filtrant retient un peu de diméthylanthracène. On en recueillera encore 2^g, 5 en distillant la majeure partie du toluène et laissant cristalliser, puis en essorant de nouveau. Mais ce dernier produit reste fort sale; il faut plusieurs cristallisations, ou mieux la sublimation pour le purifier.

Ce procédé est préférable à celui d'Anschütz, car ainsi, sur 26^g de diméthylanthracène qu'on peut isoler, 23^g sont tout de suite très propres, et 2^g, 5 seulement assez impurs et plus difficiles à purifier.

Le rendement en diméthylanthracène atteint, dans ces conditions, environ 44 pour 100 du rendement théorique, alors qu'en opérant comme Anschütz, particulièrement sans effectuer le brassage de la masse, le rendement variait de 10 à 20 pour 100. Anschütz ne paraît pas avoir remarqué la présence du carbure anthracénique solide, en suspension dans la liqueur, après le traitement par l'eau.

En distillant les portions liquides, on obtient un résidu abondant de goudrons et des liquides qui rectifiés cèdent du benzène en petite quantité, puis du toluène qui n'a pas réagi, du xylène, du triméthylbenzène, etc.

Traitement des produits solides. — Seuls les carbures anthracéniques formés avaient dans la réaction d'Anschütz un intérêt pour moi. Il s'agissait de savoir s'ils étaient les mêmes que ceux fournis par le chlorure

de méthylène dans la réaction de Friedel et Crafts. En effet les produits, simplement purifiés par cristallisation dans le toluène, fondaient au même point, 225°.

J'ai donc soumis le carbure de la réaction d'Anschütz au traitement décrit page 10, et j'ai obtenu les mêmes résultats exactement; c'est-à-dire que par épuisement du produit au toluène, j'en ai extrait du diméthylanthracène A, et, après oxydation de la portion dissoute et épuisement du mélange des quinones par l'alcool, il m'est resté de la diméthylanthraquinone B.

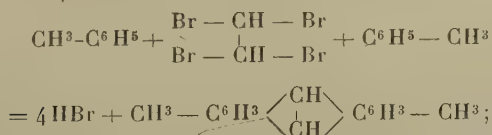
J'ajouterai cependant que le mélange m'a paru moins riche en carbure A que le produit de la réaction de Friedel et Crafts.

Enfin, dans les liqueurs mères de la purification du carbure par le toluène, j'ai isolé, ici encore, du β -méthylanthracène fusible à 204°,5, en opérant comme précédemment.

Pour identifier ces divers corps, diméthylanthracènes A et B, ainsi que β -méthylanthracène, avec ceux obtenus par le chlorure de méthylène, j'ai constaté l'identité de leurs points de fusion et de ceux de leurs quinones. De plus, j'ai vérifié que ces points ne changent pas par le mélange des corps correspondants, et pour la méthylanthraquinone lorsqu'on la mélange avec la β -méthylanthraquinone issue des goudrons de houille.

Théorie de la réaction. — La théorie de la réaction d'Anschütz est plus simple que celle de la réaction de Friedel et Crafts.

1° 2^{mol} de toluène se combinent avec une de tétrabromure d'acétylène d'après le schéma suivant :



2° AlCl_3 réagissant sur le toluène donne aussi du benzène, du xylène et des polyméthylbenzènes;

3° Une molécule de ce benzène et une de toluène doivent réagir sur une de $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$ pour donner un peu de β -méthylantracène. On peut à cette origine ajouter la déméthylation partielle du diméthylantracène par AlCl_3 .

III. — ACTION DU CHLOROFORME SUR LE TOLUÈNE, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Expériences d'Elbs et Wittich.

Elbs et Wittich (*Ber.*, t. XVIII, p. 348), reprenant un travail de Schwarz (*Ber.*, t. XIV, p. 1530), action du chloroforme sur le toluène en présence de AlCl_3 , modifièrent les conditions de la réaction en opérant en solution sulfo-carbonique. Ils obtinrent des résultats assez différents de ceux de Schwarz. Alors que ce chimiste n'avait eu qu'une faible quantité d'un corps solide qu'il regardait comme du tétraphénylméthane et pas du tout de tritolylméthane qu'il attendait, Elbs et Wittich obtinrent avec de bons rendements le corps solide de Schwarz avec du ditolyl et du tritolylméthane.

Le corps solide a été décrit avec le point de fusion 215° - 216° par Schwarz ainsi que par Elbs et Wittich; mais ceux-ci ont reconnu sa vraie nature. C'est un diméthylantracène, fait qui avait complètement échappé à Schwarz.

En l'oxydant, Elbs et Wittich obtinrent une diméthylanthraquinone fusible à 161° - 162° .

Lorsque j'eus connaissance de ces faits, je trouvai tout de suite la plus complète analogie entre cette réaction et celle du chlorure de méthylène, et cela me conduisit à rechercher s'il n'y aurait pas identité entre les diméthyl-

anthracènes obtenus dans les deux cas. Je résolus donc de reprendre ces expériences.

Le diméthylanthracène d'Elbs et Wittich m'intéressant seul, je ne me suis pas occupé des produits liquides de la réaction. Ces auteurs ont indiqué les proportions qu'ils jugent les plus convenables à l'obtention du diméthylanthracène. Les voici :

Toluène.....	3 parties	AlCl ³	2 parties
CS ²	3 »	CHCl ³	1 »

Je m'y suis conformé dans mes recherches.

Préparation du diméthylanthracène.

J'ai modifié un peu la façon d'opérer d'Elbs et Wittich, avec quelque avantage. J'opère généralement sur : 150^g de toluène, 150^g de CS², 100^g de AlCl³ et 50^g de CHCl³ pour produire 11^g à 12^g de diméthylanthracène.

Je n'introduis AlCl³ que par fractions, en agitant de temps à autre pour faciliter sa dissolution, mais sans qu'il soit utile de brasser continuellement, comme dans les deux cas précédents. Une trop forte addition de AlCl³ pourrait produire un emballement difficile à maîtriser par refroidissement. Vers la fin, il faudra chauffer doucement au bain d'eau, qu'on portera à l'ébullition pour terminer.

L'appareil est muni, comme dans les cas précédents, d'un réfrigérant ascendant et d'un tube abducteur de sûreté, par lequel le courant gazeux de HCl va se condenser dans un vase d'eau taré. On recueille ainsi 49^g de HCl mélangé de CS² qui se condense au fond de l'eau.

Après traitement par l'eau, Elbs et Wittich distillaient le produit obtenu et recueillaient ainsi, après les portions liquides, les carbures anthracéniques. Mais j'ai constaté ici, comme dans les deux cas précédents, que la plus gross

part de ces corps se trouve à l'état solide en suspension dans la liqueur; aussi j'emploie le même procédé. Je décante la majeure partie de l'eau et j'essore à la trompe, malgré que ce soit ici encore un peu plus pénible peut-être à cause de la volatilisation facile de CS_2 .

J'obtiens de la sorte 9^g,5 de diméthylanthracène que je lave avec un peu de toluène sur le filtre. Quant aux liqueurs filtrées, je les distille; elles me fourniront encore 1^g,5 à 2^g de diméthylanthracène après avoir donné successivement le sulfure de carbone restant, le toluène en excès, un peu de benzène et du xylène formés comme précédemment par l'action de AlCl_3 sur le toluène, et enfin des huiles qui représentent les ditolyl et tritolylméthanes décrits par Elbs et Wittich. C'est seulement après ces corps que distillent les carbures anthracéniques restés dissous.

QUELQUES REMARQUES. — 1° *Formation de H_2S pendant la réaction.* — J'ai remarqué la formation d'une certaine quantité de H_2S vers la fin de l'opération, quand on élève la température du bain-marie jusqu'à l'ébullition. Elbs et Wittich n'en parlent pas. J'ai constaté que le soufre provient du sulfure de carbone et non pas de composés sulfurés du toluène.

De plus, j'ai vérifié que l'action de AlCl_3 sur CS_2 pur, dissous dans du toluène privé de thiotolène par la méthode de MM. Haller et Michel, donne un dégagement de H_2S dans les mêmes circonstances. C'est un fait que je n'ai jamais vu relaté au sujet des réactions au chlorure d'aluminium en solution sulfocarbonique. L'attaque n'est pas très importante, mais il me paraît utile de la signaler. Depuis lors j'ai eu l'occasion de constater le même effet, en chauffant avec AlCl_3 du chlorure de xylyle dissous dans CS_2 .

2° *Dégagement de H_2S et de HCl pendant la distillation.* — Pendant la distillation des liqueurs séparées

du diméthylanthracène par filtration, on voit à une certaine température se dégager une quantité abondante d'acide chlorhydrique, puis ensuite de l'hydrogène sulfuré, ainsi que des produits sulfurés à odeur repoussante.

Le produit, lavé à l'eau, était exempt de gaz HCl libre; il ne contenait pas non plus de H_2S . Cela m'a conduit à penser qu'un composé chloré ainsi qu'un corps sulfuré, ou peut-être même quelque produit chlorosulfuré, formés en petite quantité, étaient présents dans la liqueur. Cela pourrait expliquer un point de la théorie de cette réaction. J'y reviendrai à ce sujet.

3° *Effet du brassage.* — J'ai voulu rechercher si le brassage, pendant la réaction, était capable de produire ici, comme dans les deux cas précédents, le phénomène singulier que j'ai déjà décrit (*voir* p. 6). Au point de vue absolu, je dois répondre oui; la réaction ainsi conduite présente le même caractère que les deux autres, mais les conditions à réaliser sont ici trop délicates pour qu'on puisse tirer de là quelque intérêt pratique.

Pour employer la méthode de brassage qui m'a si bien réussi avec CH_2Cl_2 et $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^1$, il faut introduire au début tout le chlorure d'aluminium. On ne peut le faire ici qu'en opérant sur des quantités restreintes de matière et en refroidissant convenablement. Pourtant, avec un refroidissement assez énergique, la chose est possible, la réaction qui s'amorce et s'emballe à 15° n'ayant pas lieu à 0° . En opérant habilement, il est possible de réussir l'expérience suivante. Introduire tout AlCl_3 dans le produit bien refroidi par un mélange de glace et de sel, sans que la réaction ait lieu. Laisser ensuite s'élever graduellement la température et la régler de telle sorte que le dégagement de HCl n'ait lieu abondant que si l'on vient à agiter la masse et cesse par le repos. La réaction ainsi conduite se produit bien à température plus basse que sans l'agitation, et l'on retrouve là les caractères d'une

solution chlorhydrique sursaturée dont l'équilibre instable serait détruit par le brassage. Pourtant l'écart est faible entre la température pour laquelle il n'y a pas de réaction et celle pour laquelle le dégagement se produit tout seul, de telle façon qu'on sort vite de l'intervalle, soit qu'on refroidisse trop, soit qu'on laisse trop chauffer. Aussi n'est-ce qu'avec une certaine adresse qu'on peut réaliser l'expérience que je viens de citer, ce qui rend, au point de vue pratique, la méthode sans intérêt dans le cas présent.

Étude des carbures solides.

En recueillant comme je l'ai dit les carbures solides, j'obtiens deux fractions distinctes : l'une est formée des carbures en suspension dans la liqueur après traitement par l'eau, je la sépare par une première filtration ; l'autre est obtenue par distillation des liqueurs filtrées. Ces deux fractions ne sont pas identiques.

Elbs et Wittich au contraire n'obtenaient qu'une fraction, par distillation de tout leur produit, comme l'avait lui-même fait Schwarz avant eux. Cette portion unique fondait à 215° - 216° .

Ma première fraction, provenant de la filtration directe du produit brut, après un lavage au toluène, sur le filtre, et une cristallisation dans le même dissolvant, fond de suite à 225° , comme le mélange des diméthylanthracènes A et B. Le point 215° - 216° de Schwarz ainsi que d'Elbs et Wittich n'est donc pas celui du produit principal.

Ma deuxième fraction, obtenue par distillation du carbure, a fondu, après purification, vers 215° . J'ai cherché la cause de cet abaissement. Pour cela, j'ai fractionné le produit fusible à 215° , en l'épuisant par l'alcool, qui a laissé comme résidu le corps fusible à 225° . Les portions

plus solubles, après plusieurs fractionnements par l'alcool et cristallisation dans le toluène, m'ont donné du β -méthylanthracène fusible à $204^{\circ},5$. Je l'ai identifié au β -méthylanthracène obtenu précédemment en constatant :
 1° qu'il n'en abaisse pas le point de fusion par son mélange;
 2° que la quinone qu'il fournit par oxydation fond à 177° , comme la β -méthylanthraquinone industrielle et que ce point ne varie pas lorsqu'on les mélange.

Ce β -méthylanthracène, plus soluble, reste dans les liqueurs et ne souille pas ma première fraction; il se reporte sur les portions distillées, tandis qu'en opérant comme Elbs et Wittich, il envahit la totalité du produit et en abaisse le point de fusion d'environ 10° .

J'ajouterai que la proportion de ce β -méthylanthracène, quoique toujours faible, m'a paru un peu plus importante que dans les réactions précédentes. Sa présence s'explique par les mêmes causes.

Étude du produit fusible à 225° . — Le produit fusible à 225° ajouté au mélange des diméthylanthracènes A et B, fusible à 225° également, ne modifie pas ce point. C'est là un indice; mais, comme il s'agit de mélanges, je ne lui attribue pas la valeur d'une preuve suffisante. J'ai alors soumis ce produit au mode de traitement que j'ai déjà décrit pour la séparation des diméthylanthracènes A et B.

L'épuisement au toluène du carbure m'a laissé effectivement un résidu de diméthylanthracène A que j'ai identifié par fusion.

Les parties plus solubles du carbure, transformées en quinones par oxydation et épuisées par l'alcool, ont donné de la diméthylanthraquinone B. Je l'ai à son tour identifiée par fusion. Ainsi le produit principal est donc bien le mélange des diméthylanthracènes A et B.

Théorie de la réaction. — Elbs et Wittich ont expliqué la formation du diméthylanthracène par celle d'un dichlorure $\gamma\gamma'$ de diméthylanthracène qui perdrait

ensuite Cl^2 . Il y aurait production simultanée de chloro-toluène que les auteurs n'ont cependant pas réussi à isoler.

Je partage dans ses grandes lignes cette façon de voir et je pense que l'ensemble de la réaction doit se passer comme il suit.

a. CHCl^3 , en présence de toluène et de AlCl^3 , perd successivement 1^{at} , puis 2^{at} de chlore qu'il remplace par le groupe tolyle. On arrive au ditolylchlorométhane



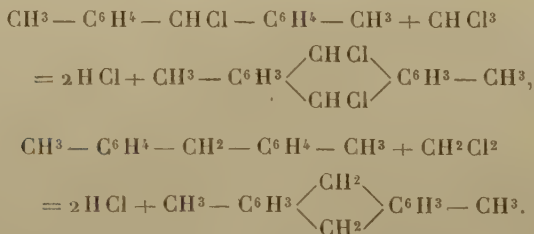
Ce corps, par la suite, peut réagir de deux façons.

b. Une première portion remplacera Cl par le groupe tolyle en donnant du tritolylméthane



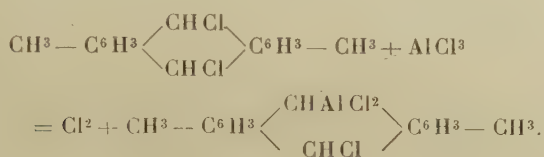
Celui-ci, partiellement dégradé par AlCl^3 à la façon connue, donnera du ditolylméthane. Voilà pour moi l'origine des di- et tri-tolylméthanes trouvés par Elbs et Wittich.

c. Une seconde portion du ditolylchlorométhane réagira sur une nouvelle molécule de chloroforme pour donner un dichlorure de diméthylantracène, comme on a vu CH^2Cl^2 agir sur le ditolylméthane pour donner le dihydride de diméthylantracène. Les deux réactions sont comparables :



d. Maintenant pourrait intervenir, je pense, un méca-

nisme que j'ai déjà eu l'occasion de discuter et dont le lecteur trouvera la justification page 21. AlCl_3 , en agissant sur le dichlorure de diméthylanthracène, donnerait Cl^2 , ainsi qu'une combinaison chloro-aluminique du carbure anthracénique, qu'on trouve finalement dans la liqueur, au lieu du carbure libre. On aurait



Ce composé organométallique, sous l'action de l'eau, se dédouble en AlCl_3 et diméthylanthracène.

e. Pour que cette combinaison se forme ainsi, il faut la présence d'un corps capable de prendre le chlore naissant. Quel est-il? C'est le toluène, pensent Elbs et Wittich, en se transformant en chlorotoluène; mais ils n'ont pas réussi à isoler ce corps. Je crois que c'est surtout CS_2 , puisque c'est plutôt en sa présence que se forme le diméthylanthracène. En se combinant au chlore libre, il donne du chlorosulfure de carbone et du chlorure de soufre, qui pourraient se produire ici, et réagir sur le toluène et AlCl_3 , en donnant des composés chlorés et sulfurés. Leur décomposition, pendant la distillation, expliquerait le dégagement de HCl et de H_2S que j'ai constaté.

f. A côté de ces réactions principales, s'en placent d'autres secondaires.

D'abord l'action de AlCl_3 sur le toluène avec formation de benzène, xylène, etc., polyméthylbenzènes.

g. Enfin il y a production de β -méthylanthracène :

1° soit par combinaison d'une molécule du benzène formé avec une de toluène et deux de chloroforme;

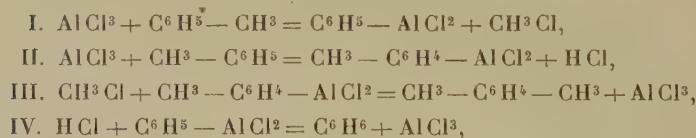
2° soit aussi par dégradation partielle du diméthylanthracène, sous l'influence de AlCl_3 .

IV. — ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LE TOLUÈNE.

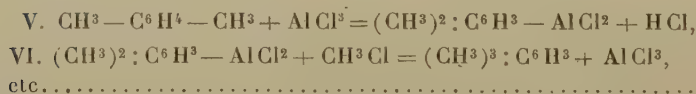
Résultats d'Anschütz et Immendorff.

R. Anschütz et H. Immendorff (*Ber.*, t. XVII, p. 2816) ont les premiers montré que le chlorure d'aluminium, en agissant sur les dérivés alcoylés du benzène, produit une double action d'après laquelle certains radicaux sont détachés d'un noyau, avec production d'un carbure moins alcoylé, et vont se fixer sur d'autres, en formant des corps qui le sont davantage.

Dans le cas particulier du toluène, l'action principale porte sur la formation de benzène et de xylène au milieu de la majeure partie du toluène inaltéré. J'ai constaté moi-même que la réaction va plus loin que le terme xylène et donne la série des polyméthylbenzènes. Anschütz et Immendorff ne disent rien sur le mécanisme de cette réaction qui doit, à mon avis, se représenter par la série des équations suivantes :



et, de plus,



A côté de cette réaction principale, qui s'éloigne du sujet spécial de ce travail, s'en place une autre qui s'y rattache. Celle-ci est tout à fait secondaire comme importance absolue; son mécanisme est peu aisé à s'imaginer et personne, à ma connaissance, n'a essayé d'en fournir

l'explication. C'est la production de petites quantités de diméthylanthracène.

Anschütz et Immendorff considèrent ce produit comme identique à celui que fournit $C^2H^2Br^4$ avec le toluène et $AlCl^3$. Ce devrait être alors le mélange de mes diméthylanthracènes A et B. J'ai voulu voir s'il en est ainsi et chercher la cause de leur formation.

Partie expérimentale.

J'ai repris les expériences d'Anschütz et Immendorff, en faisant bouillir pendant plusieurs jours du toluène exempt de thiotolène avec 10 pour 100 de son poids de $AlCl^3$. J'ai traité par l'eau, puis distillé le produit dans lequel aucun carbure solide en suspension ne se présentait.

J'ai retrouvé comme Anschütz, outre l'excès de toluène, du benzène et du xylène. De plus, j'ai constaté la présence des méthylbenzènes supérieurs. Vers le point 280° - 290° j'ai recueilli à la distillation fractionnée une portion très faible qui pourrait être du ditolylméthane. Ce corps en présente l'aspect, le point d'ébullition, l'odeur, mais la quantité est trop faible pour qu'il soit possible de pousser les fractionnements assez loin pour le purifier complètement et en faire l'analyse.

Enfin, dans les huiles qui passent à haute température, cristallise le carbure anthracénique. Après l'avoir essoré et lavé au toluène, il fond à 225° . La quantité en est très faible. En l'épuisant sur un filtre sans plis par du toluène, puis cristallisant le résidu dans le mélange alcool-toluène, j'ai isolé un peu de diméthylanthracène A.

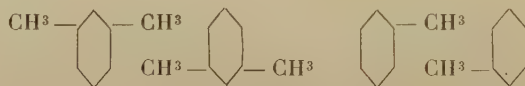
Oxydant ensuite les portions plus solubles à l'état de quinone et les épuisant par l'alcool, enfin en cristallisant plusieurs fois le résidu dans le même dissolvant, j'ai isolé de la diméthylanthraquinone B. Le carbure ainsi que la

quinone ont été identifiés par la méthode de fusion, en constatant qu'ils fondent aux-mêmes points seuls ou mélangés des dérivés à comparer.

J'ai donc pu, malgré la faible quantité de produit dont je disposais, mettre nettement en évidence la composition du carbure d'Anschütz et Immendorf, en le scindant, par la même méthode qui m'a servi dans les trois cas précédents, en diméthylanthracènes A et B.

*Hypothèse sur le mécanisme de la formation
des diméthylanthracènes.*

On pourrait, grâce à un raisonnement superficiel, penser que le diméthylanthracène provient peut-être du xylène qui prend naissance dans la réaction. Les schémas ci-dessous



montrent que 2^{mol} de xylène ou de toluène peuvent respectivement fournir le squelette de 1^{mol} de diméthylanthracène ou d'anthracène. Si l'une des réactions est possible sous l'action de AlCl_3 , l'autre le sera évidemment, de sorte que, si des traces de xylène devaient donner du diméthylanthracène, la grosse masse de toluène, qui forme la presque totalité du produit, devrait donner beaucoup d'anthracène, ce qui n'est pas.

Cette explication n'étant pas possible, il faut admettre que des groupes CH_3 , détachés du toluène, ont dû passer à un état qui permette à deux résidus CH de se fixer à la fois sur 2^{mol} du carbure en donnant précisément les deux diméthylanthracènes A et B. Quel est cet état? Ne serait-ce pas celui de CH_2Cl_2 ? Telle est l'hypothèse la plus simple qui expliquerait à la fois la production de carbures anthra-

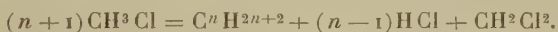
céniques diméthylés, et particulièrement celle des isomères A et B.

On sait que l'action de AlCl_3 sur les dérivés gras halogénés produit des migrations d'halogène; certaines molécules en gagnent, d'autres en perdent. Il peut même y avoir formation de carbures; Friedel et Crafts l'ont constaté avec le chlorure d'amyle. Anschütz, d'autre part, dit que $\text{CHBr}^2 - \text{CHBr}^2$, traité par AlCl_3 , donne



Le premier effet de l'attaque du toluène par AlCl_3 est la formation de CH^3Cl par détachement de groupes CH^3 suivant l'équation I de la page 36. Une portion de ce corps attaquée à son tour par AlCl_3 peut produire CH^2Cl^2 , tandis qu'une autre partie, d'importance correspondante, s'enrichissant en hydrogène, donnerait quelque carbure.

L'ensemble de la réaction hypothétique pourrait s'écrire



Cette hypothèse entraîne donc la nécessité de la production simultanée d'autant de molécules de carbure saturé qu'il en faut de CH^2Cl^2 pour fournir le diméthylanthracène obtenu.

Essais de vérification expérimentale.

Cette déduction se prête à une vérification que j'ai voulu tenter. J'ai d'abord pensé que les termes les plus simples des carbures saturés qui sont gazeux se formeraient sans doute, et j'ai cherché à combiner une expérience qui les mit en évidence. Mais une grande difficulté résulte de ce qu'il doit s'en produire extrêmement peu. On peut calculer l'ordre de grandeur du phénomène en se basant sur une expérience d'Anschütz où 450^g de toluène après 2 ou 3 heures d'ébullition avec AlCl_3 ont

donné 0^g, 2 de diméthylanthracène avec 15^g de benzène et autant de xylène. Cela correspondrait à 67^{cm³} de gaz s'il se formait exclusivement, d'après la théorie précédente, des carbures saturés gazeux.

La même expérience montre, par le rapport du diméthylanthracène au benzène, que 1 à 2 pour 100, et guère plus, du chlorure de méthyle formé est transformé en CH²Cl² pour donner ensuite du diméthylanthracène et peut-être un peu de ditolylméthané. On voit par là que cette réaction tout à fait secondaire serait de 50 à 100 fois moins importante que la formation de chlorure de méthyle, c'est-à-dire de benzène ou de xylène déjà très faible.

Expérience. — Pour faire l'expérience j'ai fait bouillir pendant plusieurs jours 700^g de toluène pur, exempt de produits sulfurés, dans un ballon avec 70^g de chlorure d'aluminium. Ce ballon avait été purgé d'air par un courant de gaz carbonique. Il communiquait d'un côté avec un générateur de CO² sec. D'un autre côté, le ballon était muni d'un réfrigérant ascendant, formé d'un long tube de verre large et vertical, soudé à sa partie supérieure à un autre plus étroit, recourbé, qui servait de tube à dégagement. Celui-ci pénétrait sous une couche de mercure, surmonté de lessive de potasse, dans un appareil de Dupré, pour dosages d'azote, placé sur une tablette à un niveau plus élevé. Tous les joints et bouchons avaient été recouverts d'un épais lut de plâtre pour assurer la solidité et l'étanchéité du tout.

A la fin, l'appareil fut balayé par un courant de gaz carbonique. Je recueillis, après son absorption par la potasse, un faible résidu gazeux, environ 65^{cm³}, mélange d'un peu d'air que je n'avais pu éviter complètement et d'un gaz carboné.

Je me suis assuré que la présence de CO² est sans inconvénient. Au début, il remplit l'appareil, mais à froid

il n'est pas absorbé, dans ces conditions, comme je l'ai constaté. Pendant l'opération proprement dite, il a été chassé par les vapeurs du toluène en ébullition, la presque totalité hors de l'appareil et le reste dans le réfrigérant. A la fin, l'opération étant terminée, sa présence est sans importance.

On constate dans cette expérience que la production de gaz, plus rapide au début, se ralentit progressivement, pour devenir très faible, presque nulle, ce qui paraît indiquer que la masse en réaction tend vers un état d'équilibre, comme on pouvait le prévoir.

Analyse du gaz. — Le gaz débarrassé des vapeurs de toluène par l'acide azotique fumant, d'oxygène par le pyrogallate de potassium, est combustible avec une flamme plus éclairante que celle du méthane; il ne s'absorbe ni par le brome; ni par le chlorure cuivreux ammoniacal, ce qui exclut les carbures éthyléniques et acétyléniques et indique les carbures saturés.

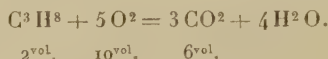
J'en fis une combustion eudiométrique qui me donna de bons chiffres pour le propane. Voici le résultat d'une combustion. Les nombres qui se prêtaient le mieux à être obtenus avec précision étaient la contraction du volume gazeux après l'explosion, le volume de CO_2 obtenu, puis enfin le volume d'oxygène utilisé. Le résidu d'azote atmosphérique inclus dans mon gaz ne me gênait pas pour ces mesures. Je calculai les rapports suivants :

	Éthane.	Propane.	Butane.	Trouvé.
Rapport $\frac{\text{contraction}}{\text{CO}_2}$	1,25	1	0,87	0,99
Rapport $\frac{\text{oxygène}}{\text{CO}_2}$	1,75	1,67	0,62	1,70

On voit que les chiffres précédents concordent bien avec la formule du propane. Mais la combustion eudiométrique seule est incapable de renseigner sur ce point. Un mélange à volumes égaux d'éthane et de butane, ou

de méthane et de pentane, ou enfin de ces quatre corps avec une proportion quelconque de propane, donnerait les mêmes nombres.

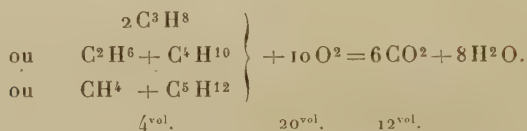
En effet, la combustion du propane est représentée par l'équation



En doublant le tout et remarquant que



nous aurons



Pour m'éclairer, j'ai cherché à reconnaître si j'avais affaire à un mélange de carbures ou à un gaz unique. Pour cela j'ai fait quelques essais sur la solubilité dans l'alcool absolu.

J'ai opéré de deux façons :

1° Sur le mélange de mon gaz carboné avec l'azote atmosphérique qu'il renfermait, en appliquant les lois de la dissolution des mélanges gazeux ; j'ai obtenu ainsi des résultats variables ;

2° En épuisant mon gaz par l'alcool absolu, à diverses reprises, j'ai pu dissoudre l'hydrocarbure et le séparer de l'azote ; j'ai ensuite régénéré le gaz hydrocarboné en ajoutant de l'eau bouillie à sa solution alcoolique. Ces diverses opérations, faites sur la cuve à mercure, me permirent d'isoler le gaz et de faire plus sûrement l'étude de sa solubilité. Elle me parut nettement décroissante pour des additions successives d'alcool. Le gaz moins soluble resté comme résidu brûle avec une flamme beaucoup plus pâle que le gaz primitif.

Conclusions. — Il semble donc que le gaz obtenu n'est pas du propane, mais un mélange qui le simule vis-à-vis de l'eudiomètre. L'hypothèse la plus vraisemblable est que toute la série des premiers termes des carbures saturés prend naissance, par des réactions ayant sensiblement le même degré d'importance. Il en résulterait un mélange à peu près équimoléculaire de ces corps. Les cinq premiers termes peuvent former un mélange gazeux de méthane, éthane, propane, butane et pentane, capable d'être recueilli et de simuler le propane vis-à-vis de la combustion eudiométrique, tandis que les termes supérieurs, liquides, doivent rester dissous dans le toluène. S'il en est ainsi, la quantité des carbures gazeux recueillis ne représenterait pas la totalité des carbures saturés formés, de sorte qu'elle serait trop faible pour correspondre exactement au diméthylanthracène obtenu.

C'est bien là, en effet, ce que j'ai constaté; la quantité de carbures gazeux recueillie est de l'ordre de grandeur voulu, quoique notablement trop faible.

En tout cas, il est acquis que, dans l'ébullition du toluène avec AlCl_3 , il se forme de très petites quantités de carbures saturés, qui n'avaient pas, à ma connaissance, été signalés jusqu'ici parmi les produits de destruction des chaînes latérales d'un carbure aromatique, sous l'influence de ce réactif.

Enfin ce fait s'accorde, qualitativement et quantitativement, avec l'hypothèse de la production de CH_2Cl_2 , qui expliquerait la formation de diméthylanthracènes et précisément des isomères A et B.

Rôle général de la réaction. — Le fait de la production des diméthylanthracènes A et B, par la seule action de AlCl_3 sur le toluène, pourrait de prime abord paraître suffisant pour expliquer leur formation, dans tous les cas où se rencontrent ces deux agents. Qualitativement cela est vrai, et partout où ces circonstances se présentent, un

peu de diméthylanthracène est dû à cette cause. Il en est ainsi dans les réactions suivantes :

- | | |
|--|-----|
| I. CH^2Cl^2 agissant sur toluène + AlCl^3 , | |
| II. $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$ | id. |
| III. CHCl^3 | id. |
| V. $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2\text{Cl}$ | id. |
| VI. $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2\text{Cl}$ | id. |

Mais quantitativement cela ne saurait expliquer les faits. C'est la réaction IV (AlCl^3 sur toluène) qui donne les plus faibles proportions de diméthylanthracène, et cela de beaucoup. De plus, elle ne le fournit que peu à peu à l'ébullition, par une action prolongée. Dans les conditions des réactions énoncées plus haut, où l'on procède en général à des températures moins élevées que l'ébullition du toluène, avec des quantités restreintes de ce corps et pendant un temps relativement court, l'action secondaire de AlCl^3 sur le toluène est négligeable. Même en admettant qu'elle ait son plein effet, elle ne saurait fournir des quantités de diméthylanthracène comparables à celles que l'on obtient.

Pour fixer les idées à cet égard, choisissons la réaction V qui en donne beaucoup moins que I, II, III, et VI. Si l'on calcule, d'après les données de la page 40, la quantité de diméthylanthracène que produirait la réaction IV, sur les 300^g de toluène soumis à la réaction V telle qu'elle est décrite page 46, on trouve que si l'action s'était poursuivie pendant près de 3 heures à l'ébullition, ce qui n'a pas lieu, la réaction IV eût fourni une quantité de diméthylanthracène voisine de 0^g,2, tandis qu'on a recueilli réellement 2^g de ce carbure.

La réaction IV, considérée comme se superposant à la réaction V, ne peut donc fournir, au maximum, que $\frac{1}{10}$ du diméthylanthracène total et ne saurait par conséquent expliquer le phénomène.

Pour toutes les autres réactions, la proportion est beaucoup moindre encore.

V. — ACTION DU CHLORURE DE BENZYLE SUR LE TOLUÈNE,
EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Expériences de Friedel et Crafts.

Friedel et Crafts, en faisant agir le chlorure de benzyle sur le toluène en présence de AlCl_3 ⁽¹⁾, ont obtenu, outre du phényltolylméthane, un diméthylanthracène qu'ils considérèrent comme identique à celui fourni par CH_2Cl_2 et le toluène. Ils lui attribuèrent le point de fusion 225° - 227° et, à son anthraquinone, 165° .

D'après cela, j'estimai qu'on devait avoir encore ici le mélange des deux isomères A et B.

Pour le vérifier, je refis avec M. Lombard les expériences de Friedel et Crafts. Ces auteurs disent que le résultat varie avec la façon d'opérer. On aurait surtout le phényltolylméthane, en mélangeant le chlorure de benzyle et le toluène, puis y ajoutant peu à peu AlCl_3 . Au contraire, si l'on met dans le ballon ce dernier corps avec le toluène, puis qu'on y fasse tomber peu à peu le chlorure de benzyle, on aurait beaucoup plus de diméthylanthracène. Je n'ai pas vérifié ce fait et me suis, sur la foi de cette assertion, toujours placé dans ces conditions. Mais je dois constater que, même dans ces circonstances soi-disant favorables à la production du diméthylanthracène, on n'en obtient que fort peu. La réaction qui le donne reste donc toujours tout à fait secondaire, comme on va le voir par des chiffres.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXXVII, p. 530, et t. XLI, p. 326; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. I, p. 483, et t. XI, p. 263.

Partie expérimentale.

En faisant tomber peu à peu d'un tube à brome 100^g de chlorure de benzyle dans 300^g de toluène additionné de 30^g de AlCl_3 , le tout chauffé au bain-marie de façon convenable, il se dégage 26^g d'acide chlorhydrique, et l'on obtient, après traitement par l'eau et distillation, 2^g environ de diméthylanthracène et des quantités abondantes de phényltolylméthane. C'est lui qui, même dans ces conditions, représente le seul produit important par sa quantité dans la réaction.

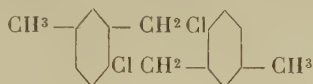
Je ferai remarquer que, lors du traitement par l'eau, le carbure anthracénique n'apparaît pas à l'état solide; il n'est pas assez abondant et reste dissous. Dans la rectification du liquide, on recueille d'abord l'excès de toluène avec un peu de benzène, puis des méthylbenzènes. Le phényltolylméthane passe entre 270° et 290° et, à haute température, des huiles où cristallise le diméthylanthracène. Celui-ci, essoré, lavé au toluène, puis cristallisé dans ce dissolvant, fond à 225°, comme doit le faire le mélange des isomères A et B.

Il a été scindé en ces deux constituants en employant la méthode habituelle. Pour cela, il a été épuisé par un mélange d'alcool et de toluène froid, puis le résidu fut cristallisé plusieurs fois dans ce dissolvant. Il nous a donné le diméthylanthracène A qu'on a identifié par la méthode de fusion. Les portions plus solubles du carbure, oxydées en quinones et épuisées par l'alcool, nous ont fourni de la diméthylanthraquinone B qu'on a également identifiée par fusion.

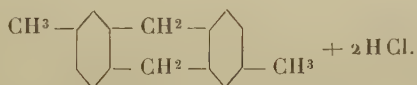
Le diméthylanthracène, obtenu par Friedel et Crafts dans cette réaction, est donc bien le mélange des isomères A et B.

Recherches sur les causes de la réaction.

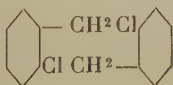
Théorie de Friedel et Crafts. — Friedel et Crafts ont essayé d'expliquer la formation de diméthylantracène, dans cette réaction, en supposant leur chlorure de benzyle souillé d'un peu de chlorure de xyle, dont 2^{mol} s'uniraient avec perte de HCl. On aurait ainsi un dihydrure anthracénique qui, par la perte de H², donnerait le diméthylantracène :



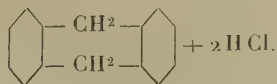
donnerait



Pour appuyer ces idées, Friedel et Crafts ont fait agir AlCl³ sur le chlorure de xyle, et, sans donner aucun détail, ils disent seulement qu'ils ont obtenu ainsi en abondance le même diméthylantracène. J'ai dû reprendre aussi ces essais et j'ai constaté qu'il n'y avait là qu'une apparente confirmation des idées précédentes. Pourtant supposons-les exactes. Si le chlorure de xyle subit la réaction indiquée plus haut, il doit en être certainement de même pour le chlorure de benzyle :



devrait donner

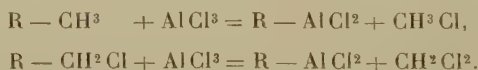


Il devrait se former de l'hydrure d'anthracène, puis de

l'anthracène ordinaire par perte de H^2 . Le degré d'importance de chaque réaction devant être en rapport avec les quantités des chlorures de xylyle et de benzyle du produit, on devrait obtenir surtout de l'anthracène, souillé d'un peu de diméthylantracène, et non ce dernier corps seul.

Nouvelle hypothèse. — Le fait qu'il se produit ici les diméthylantracènes A et B que doit normalement donner l'action de CH^2Cl^2 sur le toluène m'a amené à rechercher si l'on ne pourrait attribuer leur formation à la production de petites quantités de chlorure de méthylène aux dépens du chlorure de benzyle. Les expériences effectuées par M. Lombard et moi à cet égard se sont montrées très concluantes.

J'ai pensé que, si $AlCl^3$ agissant sur un carbure aromatique $R - CH^3$ donne réellement naissance à CH^3Cl ⁽¹⁾, une action semblable peut se produire sur un dérivé chloré $R - CH^2Cl$ en donnant naissance à CH^2Cl^2 :



On ne peut pas recueillir en nature CH^3Cl ni CH^2Cl^2 , qui réagissent sur le carbure présent, mais on peut obtenir les produits de cette réaction, un carbure méthylé dans le premier cas, un carbure anthracénique dans le second.

On peut donc tirer de cette hypothèse les déductions suivantes, susceptibles de vérifications :

Si l'on fait agir un chlorure aromatique $R - CH^2Cl$ sur un carbure aromatique, on devra obtenir comme produit secondaire le résultat de l'action de CH^2Cl^2 sur ce carbure.

La nature du chlorure restant indifférente, seule doit

(1) Voir p. 36, équation I.

influer celle du carbure. Celui-ci étant le benzène, on devra obtenir de l'anthracène; si l'on part du toluène, on devra trouver les diméthylanthracènes A et B.

Expériences de vérification.

M. Lombard et moi avons vérifié ces déductions de l'hypothèse précédente, tant sur l'indifférence de la nature du chlorure, que sur l'influence de celle du carbure, en étudiant les trois réactions suivantes :

a. Action du chlorure de benzyle sur le toluène. — Donne les diméthylanthracènes A et B, comme on l'a vu précédemment.

b. Action du chlorure de xyle sur le toluène. — Donne les mêmes carbures. Je ne fais que citer ici le résultat. Comme il y a là une nouvelle méthode de production des corps qui font l'objet de ce travail, j'en ferai un Chapitre à part.

c. Action du chlorure de benzyle sur le benzène. — Donne l'anthracène, comme on va le voir.

Action du chlorure de benzyle sur le benzène. — Pour faire cette réaction, j'ai employé un autre échantillon du même chlorure de benzyle qui, avec le toluène, m'avait donné les diméthylanthracènes. D'après la théorie de Friedel et Crafts, il aurait donc dû contenir un peu de chlorure de xyle, et me donner encore ici du diméthylanthracène, et non de l'anthracène.

J'ai opéré exactement comme dans l'expérience avec le toluène, en faisant tomber peu à peu, au moyen d'un tube à brome, 100^g de chlorure de benzyle dans 300^g de benzène bouillant additionné de 30^g de AlCl_3 .

Il se dégage 30^g d'acide chlorhydrique.

Après traitement par l'eau et distillation, on isole l'excès de benzène, puis une petite proportion de diphénylméthane, qui passe à 260°-265° et cristallise par

refroidissement, surtout si l'on amorce la cristallisation. Ce corps représente le produit principal de la réaction. Enfin, dans les huiles qui passent à haute température, cristallise par refroidissement un carbure solide dont Friedel et Crafts, qui ont les premiers effectué cette réaction, ont constaté la formation, mais dont ils n'ont pas cherché à reconnaître la nature. La quantité totale formée est voisine de 3% à 3%, 5.

Purifié par plusieurs cristallisations, ce corps fond à 213° comme l'anthracène synthétique; oxydé par CrO_3 en solution acétique, il donne l'anthraquinone que j'ai identifiée par fusion.

C'est donc bien l'anthracène, qui montre la formation de CH_2Cl_2 et son action sur le benzène.

Conclusion.

D'après ce qui précède, la formation des diméthylantracènes, dans l'action du chlorure de benzyle sur le toluène et AlCl_3 , ne peut être qu'une action secondaire due à la production sous l'influence de AlCl_3 d'un peu de chlorure de méthylène, qui agit à son tour sur le toluène. La réaction principale reste la formation de phényltolylméthane.

VI. — ACTION DU CHLORURE DE XYLYLE SUR LE TOLUÈNE, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Principe. — Cette réaction, dont j'ai entrepris l'étude en vue du but exposé au Chapitre précédent, n'est qu'un cas particulier d'un fait beaucoup plus général, que je puis maintenant ériger en principe et que j'énoncerai comme il suit :

Chaque fois que du toluène agira, en présence

de AlCl_3 , sur un dérivé benzénique ayant en chaîne latérale un groupe CH_2Cl ou encore CHCl_2 , il se produira en petite quantité, par une réaction secondaire, les diméthylanthracènes A et B.

Cela résulte des recherches décrites au Chapitre précédent, car il devra se produire sous l'action de AlCl_3 du chlorure de méthylène dans le premier cas, du chloroforme dans le second,



ou

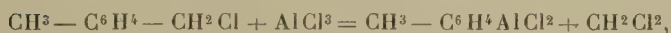


Or on sait, depuis mes recherches sur les réactions I et III, que CH_2Cl_2 et CHCl_3 donnent l'un et l'autre les diméthylanthracènes A et B, en agissant sur le toluène en présence de AlCl_3 .

Avec le benzène au lieu de toluène, on aurait de l'anthracène; avec le xylène, des tétraméthylanthracènes, etc.

Préparation du chlorure de xylyle. — Je ferai remarquer que pour cette réaction, les trois chlorures de xylyle ortho, méta et para devant donner le même résultat, il n'y a pas intérêt à les séparer.

En effet, quel que soit l'isomère, on aura toujours



c'est-à-dire qu'avec chacun d'eux on obtient, outre CH_2Cl_2 , un dérivé organométallique du toluène, qui n'est susceptible de régénérer que ce seul carbure.

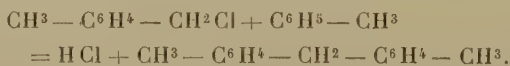
On partira donc du xylène du goudron de houille contenant les trois isomères, mais surtout le méta, 80 pour 100 environ. On fera arriver dans le xylène bouillant au réfrigérant ascendant, et de préférence bien éclairé par la lumière du jour; qui m'a paru jouer un rôle, la quantité de chlore sec capable de se combiner au cinquième environ, au plus au quart du xylène mis en expérience.

On distille ensuite le produit; le toluène récupéré servira à une nouvelle opération, tandis que le résidu, fractionné dans un ballon de Wurtz, donnera le mélange des trois chlorures de xylène, bouillant entre 193° et 198°.

C'est ce produit qu'on emploiera. Le rendement de sa préparation n'est que passable; il reste un résidu abondant bouillant beaucoup plus haut, variable d'une opération à l'autre, sans que j'aie pu saisir avec certitude la cause de ces variations. Ce résidu doit provenir surtout d'une résinification partielle du chlorure de xylène dont j'aurai à parler dans un prochain Chapitre.

Réaction sur le toluène. — Pour effectuer cette opération, M. Lombard et moi avons chauffé vers 80°-90°, au bain d'eau dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 300^g de toluène avec 30^g de AlCl_3 . On y fait tomber peu à peu 100^g de chlorure de xylène placé dans un tube à brome. On recueille 18^g de HCl dans un flacon d'eau taré.

Après traitement par l'eau, on trouve un carbure solide en suspension dans la liqueur. En le filtrant à la trompe, on en recueille 5^g, 1. Il en reste dissous 3^g environ qu'on obtiendra par distillation, ce qui fera en tout 8^g. En fractionnant la partie liquide, on isolera l'excès de toluène avec un peu de benzène, de xylène et de polyméthylbenzènes, puis vers 280°-290° passera le produit principal de la réaction, le ditolylméthane, mélange de divers isomères, qui prennent naissance d'après la réaction



A partir de 300°, les liquides huileux qui distillent laissent cristalliser le diméthylantracène resté dissous. On l'essore et distille de nouveau les liqueurs mères qui fournissent de nouvelles portions cristallisables, et ainsi de suite, tant qu'il y a lieu.

Je ferai remarquer ici la précipitation par l'eau du diméthylanthracène à l'état solide, comme dans les bonnes préparations, telles que les réactions I, II et III. Au contraire, cela n'a pas lieu dans les réactions IV, V et VII qui représentent seulement des modes de formation, sans valeur pratique.

Nature du carbure solide. — Le carbure solide formé dans cette réaction fond après purification à 225° , comme le mélange des diméthylanthracènes A et B. Additionné avec lui en diverses proportions, il conserve le même point de fusion. Ce produit a été ensuite traité par la méthode décrite pour la séparation des carbures A et B. L'épuisement au toluène mélangé d'alcool et la cristallisation du résidu dans ce dissolvant ont fourni, à l'état pur, le diméthylanthracène A, fusible à 240° , qui a été, comme d'habitude, identifié par fusion. Enfin, le carbure dissous dans l'épuisement précédent a été oxydé, puis le mélange de quinones obtenu, épuisé par l'alcool, a fourni la diméthylanthraquinone B, fusible à $236^{\circ}, 5$, qu'on a identifiée par fusion.

Remarques. — La théorie générale de la réaction découle de ce qui précède; il se forme surtout, comme réaction principale, du ditolylméthane. Les diméthylanthracènes A et B ne prennent naissance que grâce à la production d'une certaine quantité de CH^2Cl^2 ; mais il est remarquable qu'ici, cette réaction soit sensiblement quatre fois plus importante que lorsqu'on fait agir sur le toluène le chlorure de benzyle, au lieu de celui de xylyle. On peut trouver à cela plusieurs raisons :

1^o Il est probable que le chlorure de xylyle est plus sensible que celui de benzyle à l'action de AlCl_3 et donne de plus grandes quantités de CH^2Cl^2 . Ainsi, le xylène est plus attaquant que le toluène, l'éthylbenzène encore plus.

2^o Une autre raison intervient aussi. Pour que CH^2Cl^2 , en agissant sur le toluène, donne du diméthylanthracène,

il faut d'abord qu'une portion de ce corps forme du ditolylméthane, qui sera transformé ensuite en carbure anthracénique. Mais, si ce ditolylméthane existait tout formé dans la liqueur, la même quantité de CH_2Cl_2 produirait davantage de diméthylanthracène.

C'est précisément ce qui arrive ici, où la réaction principale fournit directement le ditolylméthane. Aussi ce nouveau mode de production des diméthylanthracènes A et B équivaut presque à un procédé de préparation, médiocre mais utilisable; à ce point de vue, je le classerais quatrième, après les réactions I, II et III, mais bien avant IV, V et VII.

Un effet semblable au précédent peut se remarquer, mais à un moindre degré, dans l'action du chlorure de benzyle sur le benzène. Il se produit ici normalement le diphénylméthane que le chlorure de méthylène formé trouve tout prêt à être transformé en anthracène. Cela peut expliquer pourquoi une même quantité de chlorure de benzyle donne sensiblement plus d'anthracène, en agissant sur le benzène, qu'elle ne donne de diméthylanthracène en agissant sur le toluène.

VII. — ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LE CHLORURE DE XYLENE.

Préliminaires.

Friedel et Crafts disent avoir essayé l'action de AlCl_3 sur le chlorure de xylene, en vue de contrôler une hypothèse qu'ils avaient faite, sur les causes de la production de diméthylanthracènes, dans la réaction du chlorure de benzyle sur le toluène. J'ai discuté cette hypothèse page 47 et reconnu la cause véritable du phénomène. Sur leurs expériences les auteurs ne donnent pas de détail; ils disent seulement avoir obtenu dans l'action de AlCl_3 sur

le chlorure de xyle brut, mélange des trois isomères, le même carbure anthracénique que donne le chlorure de benzyle ou CH_2Cl^2 avec le toluène (*pour bibl. voir* p. 45, renvoi). Ils annoncent de futures expériences avec les trois chlorures de xyle séparément, mais ils n'ont rien publié à cet égard par la suite. Pensant retrouver ici encore les diméthylanthracènes A et B, j'ai repris cette étude. Un travail postérieur à celui de Friedel et Crafts sur le chlorure de benzyle, par V. Auger (*Soc. chim.*, 3^e série, t. XXI, p. 562), vint me montrer la question sous un jour nouveau. Auger, en faisant agir en solution sulfocarbonique sur le chlorure de benzyle soit AlCl_3 , soit même ZnCl_2 ou SO^4H^2 , obtint, avec un dégagement facile de HCl , un produit solide, très abondant, incristallisable, soluble dans CS_2 et le benzène, jaune clair, semblable à la résine, qu'il dénomma *résine benzylène*. Une propriété caractéristique de ce produit le fit considérer comme un corps défini; c'est que, mis en présence de benzène et de AlCl_3 , il donne, avec un très haut rendement, du diphenylméthane. V. Auger lui attribue la formule $(\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH})^n$ avec $n = 16$ ou 18 .

De plus, cette résine benzylène donne par distillation une petite quantité d'anthracène.

D'après cela, n'y avait-il pas lieu de prévoir, par analogie avec le résultat de V. Auger, la formation d'une résine benzylène, qui aurait échappé à l'observation de Friedel et Crafts, en faisant agir AlCl_3 sur le chlorure de xyle. Elle pourrait avoir la formule $(\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH})^n$ et sa distillation permettrait d'expliquer la formation du diméthylanthracène, à moins que celui-ci ne s'y trouvât tout formé, à l'état de mélange, comme certaines idées personnelles me portaient à le croire.

Pour ces diverses raisons, j'ai dirigé les expériences de façon à me rendre particulièrement compte s'il se formé une résine benzylène, si le diméthylanthracène

obtenu préexiste avant la distillation, s'il s'agit réellement des isomères A et B et si la théorie que Friedel et Crafts ont donnée de la réaction peut dans ce cas expliquer les faits.

Préparation des carbures.

1° *Opération en solution sulfocarbonique.* — Quelques essais préliminaires m'ont montré l'utilité de dissoudre le chlorure de xyle dans CS^2 , pour éviter la formation d'une masse visqueuse qui mousse extrêmement, par le dégagement de HCl , et présente des difficultés à se laisser décomposer par l'eau.

Dans un ballon contenant 50^g de AlCl^3 pulvérisé, je fais tomber goutte à goutte, par un tube à brome, 100^g de chlorure de xyle préparé comme il est dit page 51 et additionné de 100^g de CS^2 .

Le ballon plonge dans l'eau froide pour éviter une trop forte élévation de température. A chaque goutte de chlorure de xyle qui tombe, la réaction est immédiate, même à froid, et HCl se dégage; il s'arrête dès qu'on achève d'ajouter ce liquide, et la réaction est terminée. Il n'est pas utile ici de prendre un réfrigérant ascendant, ni de recueillir HCl .

On décompose ensuite le produit par l'eau. Pour cela, on introduit un peu de ce liquide dans le ballon et on laisse le tout s'échauffer légèrement en agitant, sans atteindre cependant l'ébullition de CS^2 . A froid, l'action de l'eau est lente.

Le produit obtenu est un liquide jaune clair, qui ne contient en suspension aucun carbure solide susceptible d'être isolé par filtration. Par évaporation spontanée, il fournit une résine transparente jaune, qui reste molle longtemps. Elle est très abondante, soluble dans le benzène, le toluène, CS^2 et douée d'une fluorescence bleue

intense, comme les solutions anthracéniques. C'est la résine benzylène analogue à celle de V. Auger, dérivée du chlorure de benzyle.

Si l'on distille cette résine, ou ce qui revient au même le produit initial qui en est la solution sulfocarbonique, on obtient, après le départ de CS_2 , à haute température, un peu de liquide huileux, qui par refroidissement laisse cristalliser des carbures solides. Il reste dans le ballon un énorme résidu de charbon qui représente la majeure partie du produit.

Les carbures solides, essorés à la trompe et lavés au toluène, se résolvent en une petite quantité de produit fusible à 225° . En redistillant les huiles essorées, on obtient de nouvelles quantités du même carbure. Les proportions de matières indiquées fournissent de 2^g à 3^g de produit fondant à 225° .

2° *Opération sans dissolvant.* — Dans toutes les opérations effectuées, en présence de CS_2 , je n'ai jamais obtenu, après traitement par l'eau, de carbure à l'état solide, alors que des essais préliminaires, sans dissolvant, m'avaient paru en contenir. En ne tenant compte que de l'expérience précédente, il serait impossible de savoir si le carbure fusible à 225° provient de la pyrogénéation de la résine, ou s'il s'y trouve tout formé et dissous, comme j'étais porté à le croire.

Pour m'en assurer, j'ai fait l'expérience suivante.

Dans un ballon de 1 litre plongé dans l'eau, j'introduisis $12^g,5$ de AlCl_3 pulvérisé, puis j'y fis tomber peu à peu 25^g de chlorure de xyle placé dans un tube à brome.

En déterminant la quantité de HCl dégagée, je trouvai $5^g,5$; la théorie voudrait $6^g,5$.

Pendant l'opération, à la chute de chaque goutte, HCl se dégage instantanément et s'arrête ensuite. Il y a un boursofflement intense et il se forme une masse très visqueuse. A la fin, en chauffant doucement vers 70° - 80°

pour achever la réaction, la masse devient assez fluide pour permettre en l'agitant de la rendre homogène. Il faut maintenant ajouter de l'eau et chauffer au bain-marie en agitant vivement pour produire la décomposition qui, à froid, serait faible et lente. On obtient ainsi un liquide brun épais. Je l'ai délayé avec 5^{cm}³ de toluène, mais seulement après décomposition complète par l'eau, pour que ce carbure n'agisse qu'à titre de dissolvant. J'ai ensuite filtré la masse à la trompe, après décantation de la majeure partie de l'eau. Grâce au toluène ajouté, la chose est possible, quoique très pénible.

Après une journée d'essorage, le filtre retient une masse pâteuse qui, étendue 12 heures sur une plaque poreuse, devient plus ferme. En dissolvant ce produit dans le moins possible d'un mélange d'alcool avec un quart de toluène, il a donné par refroidissement un corps très impur fondant mal avant 225°. Je l'ai purifié par sublimation dans le vide, ce qui m'a donné de très beaux cristaux, presque blancs, du carbure fusible à 225°. La quantité obtenue est plus faible que dans l'expérience précédente, vu qu'il en reste dissous, mais de même ordre de grandeur, et lui est comparable. Cela montre que ce corps ne provient pas de la décomposition de la résine benzylène, qu'il s'y trouve tout formé, par une action directe de AlCl_3 , et retenu en solution, surtout en présence de CS_2 .

Pyrogénéation de la résine benzylène. — La résine benzylène, supposée exempte du diméthylanthracène préexistant, peut-elle en fournir par distillation? Si oui, la quantité ne peut être que bien faible. Voici une expérience que j'eus l'occasion de faire à cet égard. On se rappelle que le chlorure de benzyle peut fournir la résine benzylène sous l'action de réactifs autres que AlCl_3 . J'ai constaté qu'il en est ainsi, avec le chlorure de xylyle, par SO^1H^2 concentré, par exemple. De plus, j'ai observé

la résinification accidentelle, par simple distillation, d'un échantillon de chlorure de xyle qui venait d'être séché sur CaCl_2 et qui s'était bien comporté à une précédente distillation. En le chauffant, je ne recueillis que quelques gouttes de liquide et vis brusquement se dégager un torrent de HCl . Après cela, la température put être élevée considérablement sans amener de distillation, et, par refroidissement, la masse se solidifia en une substance jaune, transparente, tout à fait semblable à la résine benzylène fournie par AlCl_3 , et comme elle fluorescente.

Sous une cause non élucidée, peut-être CaCl_2 entraîné, la résine s'était produite. Je résolus de la distiller.

Portée à haute température, elle présente le même caractère que la résine benzylène fournie par le chlorure d'aluminium : il distille un peu d'un produit huileux où, par refroidissement, cristallise une très faible quantité d'un corps solide. Dans le ballon reste, sous forme d'une masse charbonneuse, la plus grande partie du produit. La différence porte sur la quantité et sur la nature du produit solide. J'en ai obtenu trop peu pour en tenter l'étude, qui d'ailleurs n'a rien à voir ici, s'il ne s'agit pas du corps fusible à 225° . Or ce produit fond beaucoup plus bas, malgré cristallisations et sublimation dans le vide; je le crois donc différent du corps précédent. Il pourrait représenter un certain corps plus soluble, que j'ai cru entrevoir, mélangé au diméthylanthracène de Friedel et Crafts, mais que je n'ai pu isoler.

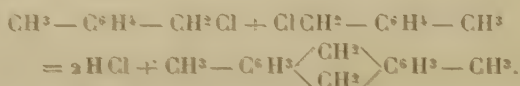
Étude du carbure fusible à 225° . — C'est le diméthylanthracène décrit par Friedel et Crafts. J'ai constaté de plus qu'il s'agit encore du mélange des isomères A et B, en employant ma méthode habituelle. Tout d'abord, en fondant ce corps avec le mélange A et B fusible à 225° , il n'en change pas le point de fusion. Ensuite, en l'épuisant par un mélange d'alcool et toluène, on obtient un résidu de carbure A. Les portions les plus solubles du

carbure, oxydées en quinones et épuisées par l'alcool, laissent un résidu de quinone B.

Carbure A et quinone B ont été identifiés en constatant que le mélange des corps à comparer n'en altère pas le point de fusion.

Théorie de la réaction.

Friedel et Crafts ont supposé la soudure, sous l'influence de AlCl_3 , de C_6H_5 de chlorure de xyle pour donner un hydruure de diméthylantracène, puis par perte de H^2 ce carbure lui-même,

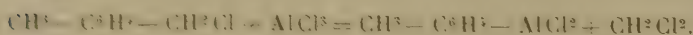


Elle aurait dû, selon eux, se produire même en présence de toluène et expliquer la formation de diméthylantracène dans les réactions V et VI précédemment étudiées.

J'ai montré à ce propos que cette explication doit être abandonnée aujourd'hui et qu'une telle réaction n'a certainement pas lieu dans ces conditions. Dans les deux cas précédents la production de diméthylantracène est due à une action secondaire de AlCl_3 sur le chlorure aromatique, qui donne naissance à CH^2Cl_2 et à la réaction de celui-ci sur le toluène présent.

Ici, malgré l'absence apparente de toluène, on est en droit d'invoquer la même explication, car AlCl_3 , agissant sur le chlorure de xyle, doit donner à la fois CH^2Cl_2 et du toluène qui n'existait pas auparavant, ou plutôt son dérivé organométallique. Celui-ci se trouve ainsi tout prêt à réagir sur le chlorure de méthylène pour donner les diméthylantracènes A et B.

L'équation suivante montre la production des deux corps :



Le dérivé organométallique $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AlCl}^2$, sous l'influence de l'acide chlorhydrique qui se produit en même temps dans la réaction, ne peut régénérer que du toluène, quel que soit le chlorure de xylyle ortho, méta ou para qui lui ait donné naissance :



On voit donc qu'ici encore, comme dans la réaction VI (voir p. 51), on doit obtenir les mêmes résultats avec chacun de ces isomères pris séparément, ou avec leur mélange plus simple à préparer et qu'ont utilisé Friedel et Crafts.

Enfin, on peut dire que pendant la distillation, la résine benzylène laisse échapper les diméthylanthracènes A et B inclus, et que de plus, elle semble fournir par sa décomposition propre, des traces de carbures solides qui pourraient être d'autres diméthylanthracènes, mais ne paraissent pas les mêmes isomères.

Remarque. — Les résultats précédents permettent de jeter un jour particulier sur le travail de V. Auger, décrit page 55. Il semble, par analogie, qu'on doive logiquement faire deux parts de l'anthracène qu'il obtient par distillation de sa résine benzylène, lorsque celle-ci vient du chlorure de benzyle et de AlCl^3 . L'une, la plus petite sans doute, pourrait provenir de la pyrogénéation même de la résine. L'autre doit certainement s'y trouver toute formée, par un mécanisme semblable à celui qui fournit ici les diméthylanthracènes A et B.

AlCl^3 agissant sur le chlorure de benzyle doit donner



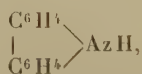
Il doit se former en même temps du chlorure de méthylène et du benzène à l'état de dérivé organométallique, qui par leur réaction normale fournissent de l'anthracène.

VIII. — DIMÉTHYLANTHRACÈNE DE WACHENDORFF ET ZINCKE.

On trouve désigné dans l'Ouvrage de Beilstein, sous le nom de *diméthylanthracène du goudron de houille*, un corps que Wachendorff et Zincke étudièrent sur l'offre de Braun, directeur d'une fabrique d'aniline. Celui-ci l'avait obtenu accidentellement, au lieu de carbazol qu'il cherchait à préparer, en traitant à cet effet des queues d'aniline (*Ber.*, t. X, p. 1481). Ces queues d'aniline, étudiées par Hoffmann, étaient obtenues comme résidu de la préparation de l'aniline. Elles passaient à la distillation après ce corps et l'on y reconnut la présence d'un certain nombre de produits divers : les uns provenaient du dinitrobenzène formé à la nitration, les autres étaient des carbures à point d'ébullition élevé. Ils venaient des goudrons de houille, apportés par le benzène très impur, utilisé à cette époque à la préparation de l'aniline.

Le perfectionnement des appareils de rectification du benzène fit disparaître ces queues d'aniline qu'on ne rencontre plus aujourd'hui dans l'industrie, de sorte qu'il est impossible même d'essayer de reproduire le carbure de Wachendorff et Zincke, obtenu une seule fois, par accident, dans des conditions mal définies.

Pour préparer le carbazol, diphénylénimine



on pyrogène généralement la diphénylamine ou même l'aniline. C'est dans une semblable pyrogénéation des queues d'aniline que Braun, au lieu du carbazol attendu, obtint le diméthylanthracène de Wachendorff et Zincke.

Il se peut qu'il provienne tout formé du goudron de houille, d'où le nom que lui donne Beilstein, mais

la chose est loin d'être évidente et encore moins prouvée. Il ne cristallise pas dans les huiles d'aniline avant pyrogénéation, il le fait dans le produit de cette opération; il se peut que la pyrogénéation ait détruit le dissolvant, mais il est tout aussi possible qu'elle ait produit de toute pièce le diméthylanthracène, aux dépens de quelque constituant des queues d'aniline. J'estime donc que rien ne prouve qu'il vienne du goudron de houille et que son nom est impropre.

L'impossibilité de reproduire ce corps ne me permet d'en dire que ce qui paraît vraisemblable. Anschütz a fait un parallèle frappant entre ses propriétés essentielles et celles du diméthylanthracène qu'il obtint en faisant agir le tétrabromure d'acétylène sur le toluène. Le voici :

	Zincke et Wachendorff.	Anschütz.
Diméthylanthracène.	f. 224°-225°	f. 225°
Diméthylanthraqui- none.....	f. 155°, donne la réac- tion de l'alizarine	f. 156°, donne la réac- tion de l'alizarine
Acide méthylanthra- quinone carbonique.	f. 241°-246°, flocons blancs (alcool)	f. vers 250°, flocons blancs (alcool)
Acide anthraquinone dicarbonique.....	donne avec KOH une solution violette	donne avec KOH une solution violette

Cette identification pouvait paraître probante autrefois; elle le semblera moins peut-être aujourd'hui que j'ai prouvé que le corps d'Anschütz est un mélange de deux isomères, les diméthylanthracènes A et B. Pourtant je suis convaincu qu'elle est valable et qu'on doit voir ici encore ces deux mêmes isomères; parce que tous les diméthylanthracènes fusibles à 225°, avec quinone fondant vers 160°, que j'ai rencontrés jusqu'ici, et ils sont au nombre de 7, n'ont pas fait exception à la règle de se laisser scinder en ces deux constituants.

DEUXIÈME PARTIE.

Recherches sur la constitution des carbures.

Plan des recherches.

En vue d'étudier la constitution des carbures A et B, je me suis adressé en premier lieu à la réaction de CH^2Cl^2 sur le toluène qui, mieux que les autres modes de préparation de ces corps, peut fournir des indications utiles à cet égard. J'ai montré que le diméthylantracène provient de la transformation du ditolylméthane d'abord formé. Il s'agissait donc de déterminer la constitution de celui-ci, car elle doit être en relation avec celle du diméthylantracène. Ces recherches se sont montrées assez ingrates; j'en ferai l'objet d'un premier Chapitre.

Un second procédé d'étude se présentait, partir des diméthylantracènes eux-mêmes et, par dégradation successive ou même destruction partielle de leur molécule, chercher à obtenir des corps de constitution connue, méthylantracène, acides phtaliques. C'est ce que j'examinerai dans un second Chapitre.

Ces recherches m'ont amené à formuler mon opinion actuelle sur la constitution des carbures A et B, que je ne prétends pas encore établir en toute rigueur. Des doutes peuvent subsister sur certains points; il me faut attendre pour les lever l'obtention de ces carbures par une réaction synthétique nette. J'ai entrepris dans cette voie des recherches dont les résultats paraissent devoir être laborieux et réclament une longue échéance. Ceux que j'ai

obtenus jusqu'ici sont intéressants, mais trop incomplets pour figurer utilement dans cette étude. Je les remets à plus tard.

RECHERCHES SUR LE DITOLYLMÉTHANE.

Mes essais peuvent se ranger en trois séries.

Première série d'essais.

Dans ces premiers essais, j'ai pris du ditolylméthane que j'ai, par oxydation, transformé en cétone, puis j'ai traité celle-ci par la potasse.

Oxydation du ditolylméthane. — J'ai pris du ditolylméthane formé en même temps que les diméthylanthracènes, dans la réaction de CH_2Cl_2 . Je l'ai rectifié avec soin, d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide; l'effet fut le même.

A la pression ordinaire, le produit bout surtout de 285° à 290° , mais plus abondamment encore vers 289° . On ne peut pas avoir cependant de point véritablement certain et fixe. Il en sera de même dans le vide dans le voisinage de 165° sous 20^{mm} environ. Ensuite j'ai essayé sans résultat de faire cristalliser le carbure par refroidissement dans la glace et le sel.

On connaît le para-paraditolylméthane qui est cristallisable et fond à 22° . Il donne un dérivé dinitré fusible à 164° , un dérivé dibromé fusible à 115° , une cétone fusible à 92° . J'ai essayé avec mon carbure de reproduire ces corps, mais ces dérivés nitré, bromé ou cétone sont restés liquides quoi que je fasse. Cela indique que le carbure n'est pas le para-paraditolylméthane.

Pour obtenir la cétone, j'ai oxydé le carbure précédent, en solution acétique, par CrO_3 , puis traité par l'eau et épuisé par l'éther qu'on lave ensuite avec une solution de

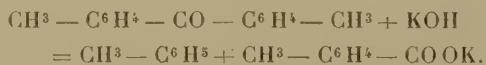
potasse. L'acide formé par une oxydation trop profonde du carbure et de plus de l'acide acétique et du chrome sont ainsi enlevés par la potasse. En évaporant l'éther, on obtient la cétone encore mélangée de carbure inaltéré. En fractionnant dans le vide, le carbure passe le premier et l'on recueille ensuite la cétone dans les portions voisines de 200° sous 20^{mm} environ.

Cette cétone est un liquide que je n'ai pu faire cristalliser dans un mélange de glace et de sel. Son odeur forte n'est pas désagréable. C'est sur ce produit qu'ont porté mes essais. La combustion est d'accord avec la formule supposée.

Action de la potasse sur la cétone. — Pour essayer cette réaction, j'introduisis de la cétone avec un petit excès de potasse en fragments humectés de très peu d'eau, dans un petit ballon à tubulure latérale. En chauffant progressivement, on voit d'abord fondre la potasse, puis brusquement, vers 300°, il se déclare une réaction très vive. D'abondantes vapeurs distillent et vont se condenser dans un ballon refroidi. C'est un mélange d'eau et d'un hydrocarbure qui, redistillé, bout à 110°. C'est du toluène.

Il faut, au moment où se déclare la réaction, la surveiller de très près; elle est fort rapide, cesse bientôt et laisse un résidu sec qu'il faut bien éviter de calciner ou même de trop chauffer.

C'est un sel de potasse d'acide toluïque, mélangé d'un excès de potasse et formé d'après la réaction suivante, qui se fait très bien et quantitativement :



Le résidu sec, dissous dans assez peu d'eau et traité par l'acide chlorhydrique, donne de l'acide toluïque qui se précipite. Celui-ci, purifié par cristallisation dans l'eau, ne

présente pas de point de fusion fixe; il fond mal au-dessous de 110° , quoiqu'il fournisse de bons chiffres à la combustion. Il y a là l'indice d'un mélange d'isomères. Les essais de séparation de ces isomères ne donnent pas de bons résultats; aussi je les ai transformés en acides phthaliques dont la séparation se fait bien.

Pour cette oxydation, au lieu d'employer CrO_3 , qui brûle complètement l'acide orthotoluique, j'ai pris MnO_4K en solution alcaline qui ne présente pas cet inconvénient.

Les sels de potassium obtenus, filtrés, concentrés et précipités par HCl , donnent les acides phthaliques. Ceux-ci ont été séparés en utilisant leur grande différence de solubilité dans l'eau froide.

1 p.	d'acide <i>ortho</i>	sol. dans	200 p.	d'eau froide.
1 p.	»	<i>méta</i>	»	7800 p. »
1 p.	»	<i>para</i>	»	67000 p. »

Pour les caractériser on se base sur le fait que l'ortho fond mal au-dessus de 200° , le méta au-dessus de 300° avant de se sublimer et le para se sublime sans fondre (¹). Par un épuisement méthodique à l'eau froide, possible si l'on opère sur de petites quantités, on peut, en utilisant les caractères précédents pour classer les diverses fractions, séparer assez facilement ces acides qualitativement et à peu près quantitativement. C'est une méthode que j'ai eu l'occasion d'appliquer plusieurs fois dans le cours de ce travail et qui m'a donné satisfaction. Dans le cas

(¹) Pour distinguer la sublimation avec ou sans fusion préalable, il est commode d'opérer dans un petit tube de verre à point de fusion, qu'on porte rapidement au-dessus d'une très petite flamme. J'ai pu constater aussi, au moyen d'un bloc que j'ai spécialement disposé pour les points de fusion élevés, que l'acide métaphthalique fond instantanément vers 345° - 350° par projection sur le bloc chauffé. Mais il est souvent difficile, parfois impossible, d'observer la fusion dans ces conditions, une volatilisation très active empêchant les cristaux trop légers de toucher le bloc et de fondre.

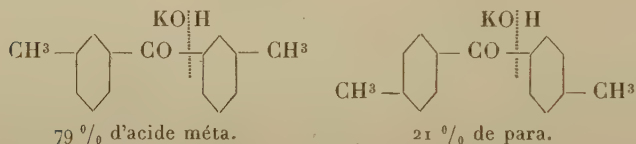
présent, elle m'a donné pour la composition de l'acide phtalique :

	Pour 100.
Acide métaphthalique.....	21
Acide paraphtalique.....	79

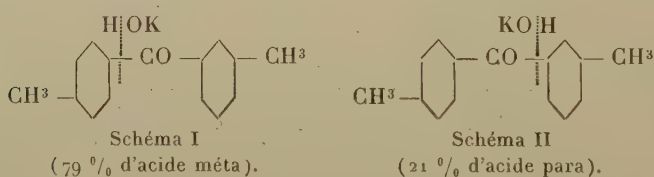
L'acide ortho ne se forme pas ici en quantité appréciable, susceptible d'être isolée. Il pourrait cependant s'en trouver des traces.

Interprétation des faits. — Pour expliquer ce résultat, on pourrait admettre que la composition du ditolylméthane se rapproche de l'un des cas extrêmes suivants :

1° Le ditolylméthane primitif pourrait être composé de 79 pour 100 de dérivé méta-méta et 21 pour 100 de para-para :



2° Ce ditolylméthane pourrait aussi être un dérivé dissymétrique méta-para, la cétone correspondante se scinderait sous l'influence de la potasse, 79 pour 100 suivant le schéma I et 21 pour 100 suivant le schéma II :



Pour me permettre de choisir entre ces interprétations, j'ai fait deux nouvelles catégories d'essais. Je dirai tout de suite que je n'ai pas réussi à trancher la question d'une façon absolue et qu'ici peut subsister un doute.

Deuxième série d'essais.

J'aurais voulu isoler en nature le méta-métaditolylméthane; je n'y ai pas réussi. Je ne citerai donc que pour mémoire les essais de cette seconde catégorie que des résultats insuffisants m'ont fait abandonner sans les achever.

Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique fumant le diphénylméthane, on obtient un dérivé disulfoné. J'ai voulu faire de même sur mon ditolylméthane. Je l'ai donc transformé en dérivé sulfoné, puis celui-ci en sel de potassium que j'ai essayé de faire cristalliser. On obtient une petite quantité d'un sel cristallin, mais la majeure partie est incristallisable; elle se dessèche en donnant un produit jaune brun transparent.

Le sel de baryum se comporte exactement de même.

L'impossibilité de purifier par cristallisation ces sels incristallisables et l'extrême difficulté que j'ai rencontrée à en régénérer le ditolylméthane m'ont fait abandonner ces recherches.

Troisième série d'essais.

N'ayant pas réussi avec les carbures, je voulus essayer la séparation sur les cétones qui pouvaient me donner des composés bien définis et cristallisables, oximes ou semicarbazones. Je dois dire que je n'ai pas non plus réussi à isoler la méta-métaditolylcétone, pas plus que la para-para; pourtant j'extraurai d'un travail fait avec M. Lombard des résultats utiles à la discussion qui m'occupe.

Nous préparâmes une certaine quantité de ditolylméthane en faisant agir CH_2Cl_2 sur le toluène en présence de peu de chlorure d'aluminium. J'ai dit au début que,

dans ces conditions, on obtient surtout ce carbure et peu de diméthylanthracène.

Nous étudîâmes d'abord sa transformation en ditolylcétone par la méthode que j'ai indiquée précédemment. Elle n'est pas parfaite, il y a tendance très nette à dépasser le terme cétone et à oxyder les groupes CH^3 , ce qui donne toujours une certaine proportion d'acides benzophénone-dicarboniques.

Nous nous sommes arrêtés aux quantités suivantes :

Carbure.....	10 ^g
Acide acétique cristallisé.....	100 ^{cm³}
CrO^3	7 ^g , 2

On fait tomber peu à peu CrO^3 dans la solution acétique du carbure bouillante; le reste de l'opération n'est pas modifié.

Dans les fractionnements, on peut opérer à la pression ordinaire, quoique le vide soit préférable.

Dans le premier cas, le thermomètre montera progressivement de 290° où passera du carbure inaltéré jusque vers 330°. Dans le vide, les parties de 165° à 174° sous 18^{mm} à 20^{mm} seront surtout composées de carbure, puis le thermomètre montera peu à peu jusqu'au-dessus de 200°.

Les portions voisines de 320° dans l'air, de 197° à 199° dans le vide, maintiennent un certain temps vers la température de 0°, abandonnent des cristaux très bien formés et assez volumineux parfois. Lorsqu'on possède un germe pour amorcer les cristallisations suivantes, elles se font bien et rapidement. Nous avons pu isoler ainsi une cétone qui, essorée sur des plaques poreuses, puis cristallisée plusieurs fois de sa solution alcoolique chaude par refroidissement, donne de jolies aiguilles fusibles à 70°, 5.

C'est une cétone nouvelle, non décrite jusqu'ici, mais qui paraît n'exister dans le produit principal qu'en faible quantité.

Par les fractionnements, on arrive à la concentrer assez dans les portions indiquées pour qu'elle y puisse cristalliser. En reprenant les liqueurs mères et les fractionnant de nouveau, on retrouve au même point des portions cristallisables; mais en répétant plusieurs fois cette opération on a vite épuisé le produit, dont il devient impossible de tirer de nouveaux cristaux.

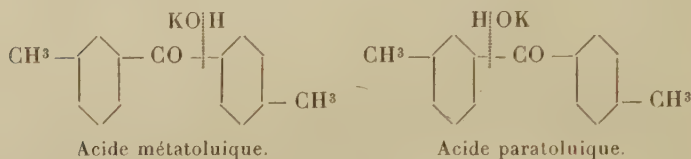
Nous n'avons pu obtenir ainsi que 5^g à 6^g de cette cétone à partir de 300^g environ de ditolylméthane brut. Tout le reste fut un mélange de cétones non cristallisable.

Étude de la cétone fusible à 70°,5. — Après une combustion du produit concordant bien avec la formule d'une ditolylcétone, on s'occupa d'établir sa constitution par les deux expériences suivantes :

1° D'abord il fut soumis au traitement par la potasse déjà décrit. Vers 300° a lieu la réaction très vive avec les mêmes caractères que dans mon expérience précédente. Il distille du toluène et il reste du toluate de potassium dans le ballon. En dissolvant ce sel dans une quantité d'eau convenable et traitant à chaud par HCl, il s'est déposé par refroidissement de l'acide paratoluique qui est le moins soluble des acides toluïques. Par une nouvelle cristallisation dans l'eau, on l'a obtenu tout à fait pur, fondant bien à son point normal 176°. L'acide toluïque resté dans les liqueurs mères est un mélange d'isomères qui fond mal au-dessous de 110°. Oxydé par MnO⁴K. en solution alcaline, il a été transformé en acides phtaliques qu'on a séparés.

En tenant compte de l'acide paratoluique déjà isolé et de l'acide métaphthalique mélangé de para qu'on a trouvé après oxydation, on peut dire que le dédoublement de la cétone par la potasse a donné des quantités sensiblement égales d'acides méta et paratoluique. Comme le produit essayé a tous les caractères d'un corps pur et bien défini, c'est donc une cétone dissymétrique, la méta-paraditolyl-

cétone dont le dédoublement peut s'exprimer d'après les schémas suivants :



2° Pour contrôler le résultat précédent et répondre à une objection possible sur le rôle que peut jouer parfois la potasse en fusion, en provoquant des transpositions moléculaires, j'ai voulu provoquer un semblable dédoublement en me basant sur une expérience récente de MM. Haller et Bauer (*Comptes rendus*, t. CXLVII, p. 824).

L'amidure de sodium agissant sur la benzophénone en solution neutre en a provoqué le dédoublement en benzène et amide benzoïque. L'opération se fait dans des conditions de température où l'on ne peut admettre de transposition moléculaire pour la cétone fusible à 70°, 5 qui, pouvant se scinder de deux façons, si elle est réellement dissymétrique, doit donner du toluène et les amides méta et paratoluiques.

Pour cela, la cétone fut mise en solution dans un peu de toluène sec, sans thiotolène, additionné de 1^{mol}, 5 d'amidure pulvérisé et le tout fut porté à l'ébullition. Bientôt apparut un précipité floconneux; après 6 heures, l'opération fut arrêtée et de l'eau ajoutée goutte à goutte. Au lieu de recueillir l'amide, il fut détruit par ébullition avec de la soude et les acides toluiques furent mis en liberté par HCl.

Ils donnèrent une première portion cristallisée d'acide paratoluique fusible à 176° et une portion restée dissoute qui fut oxydée par MnO⁴K. On obtint ainsi de l'acide métaphthalique avec un peu de para. La cétone s'était donc bien dédoublée, comme il était à prévoir, en donnant les

amides méta et paratoluiques, et sa constitution dissymétrique se trouve confirmée.

Autres recherches sur la ditolylcétone. — C'est en cherchant à isoler de la méta-métaditolylcétone que fut découverte la cétone méta-para.

N'ayant pas atteint mon but par le fractionnement de la cétone elle-même, j'essayai de tourner la difficulté en transformant en oximes le mélange des cétones et en séparant les oximes par cristallisation. Je dois reconnaître qu'ici encore je n'obtins que des résultats insuffisants. Je pus me convaincre que j'avais affaire à un mélange de plusieurs oximes, mais celle de la méta-métaditolylcétone, pas plus que celle du dérivé para-para, ne purent être isolées.

Pourtant, en traitant certaines portions, je pus obtenir à l'état pur une très faible quantité de l'oxime de la méta-paraditolylcétone fusible à 128°-129°. J'ai identifié le produit extrait du mélange avec celui obtenu avec la cétone méta-para pure en constatant que le mélange des deux corps n'en altère pas le point de fusion.

On retrouve ici dans l'oxime la même tendance à cristalliser, de préférence aux autres isomères, qu'on a constatée dans la cétone. Cela se produit d'ailleurs, ce qui n'est pas étonnant avec les oximes qui proviennent du traitement des portions de cétone riches en dérivé méta-para et capables de cristalliser elles-mêmes.

Discussion des résultats. — Le fait que le seul produit qu'on ait pu isoler à l'état pur est la cétone dissymétrique méta-para, semblerait, à un examen superficiel, indiquer que le méta-paraditolylméthane doit être un constituant important, sinon principal du carbure étudié. Cette opinion s'accorde cependant mal avec l'ensemble des résultats, comme on va le voir. La séparation de cette cétone est basée sur l'intervention successive de deux méthodes

physiques distinctes, fractionnement par distillation qui rassemble la cétone dans certaines portions, puis cristallisation de ces portions. Il est théoriquement possible par une telle association de procédés physiques d'arriver à une séparation complète, et notre opinion à M. Lombard et à moi qui l'avons effectuée est qu'il en est bien ainsi, car, après avoir répété quelques fois cette série d'opérations, il devient bientôt impossible d'extraire de nouvelles portions de cétone méta-para; le produit en paraît épuisé. Or la quantité obtenue n'est qu'une petite portion du produit total.

Craignant que les liqueurs mères incristallisables ne contiennent surtout cette cétone, nous en avons fait l'étude et constaté qu'il n'en peut être ainsi. C'est ce que montre l'action comparée de la potasse sur la cétone méta-para, sur ses liqueurs mères et sur un échantillon moyen avant séparation.

	Cétone méta-para.	Liqueurs mères.	Échantillon moyen.
	p. 100	p. 100	p. 100
Acide métatoluique.....	50	71	79
Acide paratoluique.....	50	29	21

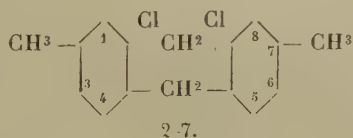
Ce Tableau montre d'abord que les liqueurs mères de la cétone méta-para n'en retiennent pas une quantité très abondante, car elles devraient dans ce cas donner des chiffres assez voisins de ceux de cette dernière. Il montre de plus qu'il faut admettre dans l'échantillon moyen, comme dans ces liqueurs mères, la présence d'une autre cétone isomère, plus riche en positions méta que le dérivé dissymétrique méta-para. Ce ne peut être que le dérivé symétrique méta-méta, dont la présence paraît indispensable pour expliquer les 79 pour 100 d'acide métatoluique. Cette haute teneur en acide métatoluique nécessiterait 58 pour 100 de méta-métaditolylcétone.

contre 42 pour 100 de méta-para, si l'on supposait dans le produit la présence exclusive de ces deux corps. On voit que, même dans ces conditions qui me paraissent invraisemblables, la ditolylcétone méta-méta que je n'ai pas réussi à isoler devrait dominer dans le produit.

Mais, si nous avons réellement isolé la presque totalité de la cétone méta-para dans nos fractionnements répétés, sa quantité totale, quelques unités pour cent, ne pourrait pas même expliquer les 21 pour 100 d'acide paratoluique de l'échantillon moyen, et il faudrait encore admettre l'existence de la cétone symétrique para-para et en même temps une proportion de méta-méta bien supérieure à 58 pour 100. Ceci s'accorderait d'ailleurs très bien avec la présence du diméthylanthracène B et avec la constitution que d'autres expériences m'ont amené à envisager pour ce carbure. C'est en faisant les réserves que comporte la complexité et les difficultés de la question que je formule cette opinion.

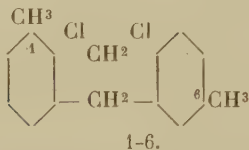
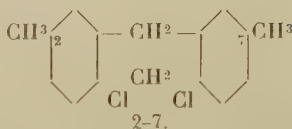
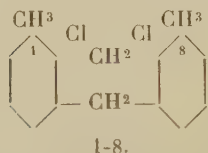
Voyons maintenant à quels diméthylanthracènes nous conduiraient ces différents ditolylméthanes.

Là encore il faut faire une réserve. Si le chlorure d'aluminium ne produit pas ici d'action anormale donnant lieu à quelque transposition moléculaire, comme cela se présente pour les dérivés du propyle normal qui en sa présence sont instables et se changent en dérivés isopropyliques, on devrait avoir les résultats suivants. Sous l'action de 1^{mol} de CH_2Cl_2 le para-paraditolylméthane ne peut donner naissance qu'au 2.7-diméthylanthracène :

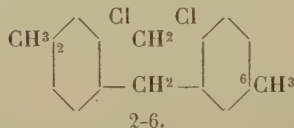
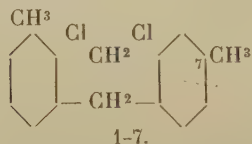


Le méta-métaditolylméthane peut donner naissance aux

trois diméthylantracènes 1.8, 2.7 et 1.6 :



Enfin le méta-paraditolylméthane, dont la présence certaine n'est pourtant, je crois, que d'importance secondaire, peut produire les deux diméthylantracènes 1.7 et 2.6 :



Tels sont les divers diméthylantracènes qu'il est le plus naturel d'avoir en vue en étudiant la constitution des carbures A et B. Encore faut-il ajouter qu'on a décrit un corps très différent de chacun d'eux auquel on a attribué avec toute vraisemblance la constitution 2.6 qui doit donc être écartée.

RECHERCHES SUR LES DIMÉTHYLANTHRACÈNES.

Ces recherches comprennent d'abord pour le carbure B la discussion d'une expérience d'Anschütz, qui, ayant fourni ce même diméthylantracène, permet d'en fixer la constitution probable. Viennent ensuite pour chacun des carbures A et B des recherches expérimentales ayant pour but : 1° de les dégrader rationnellement, en leur enlevant un groupe CH^3 , pour passer à des méthylanthra-

cènes connus ; 2° de dédoubler en acides phtaliques les acides anthraquinone-dicarboniques correspondants. La première méthode consiste à distiller avec de la chaux sodée les acides méthylantracène-carboniques relatifs à chacun des carbures. Par perte de CO_2 , ils donnent ainsi des méthylantracènes. La seconde méthode est basée sur le fait que l'anthraquinone fondue avec de la potasse se scinde en 2^{mol} d'acide benzoïque. Cette méthode a souvent été employée pour étudier la constitution de dérivés phénoliques du groupe de l'anthracène, sans qu'on ait, je crois, signalé de transpositions moléculaires sous l'influence du réactif ; je pense donc qu'on peut s'y fier. Après essai sur les diméthylanthraquinones qui, projetées dans la potasse, éprouvent une perte énorme par volatilisation et doivent donner des acides toluïques, j'ai préféré m'adresser aux acides anthraquinone-dicarboniques correspondants qui restent d'abord combinés à la potasse, puis ensuite se scindent en acides phtaliques, plus faciles à séparer. Il y a 6 diméthylantracènes possédant comme A et B un groupe CH_3 dans chaque noyau. Le Tableau ci-joint montre, en regard de la constitution des carbures, la nature des acides phtaliques issus des acides anthraquinone-dicarboniques correspondants, suivant que la scission se fait d'après les schémas I ou II, isolément ou ensemble :

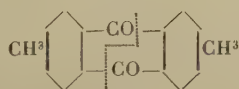


Schéma I.

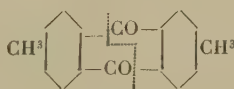
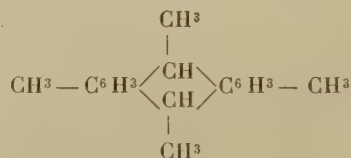


Schéma II.

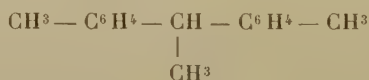
Carbure.	I.	II.	Ensemble.
1,8..	Ortho et méta	Ortho et méta	Ortho et méta
1,5..	Ortho	Méta	Ortho et méta
1,6..	Ortho et méta	Méta et para	Ortho, méta et para
1,7..	Ortho et para	Méta	Ortho, méta et para
2,7..	Méta et para	Méta et para	Méta et para
2,6..	Méta	Para	Méta et para

Carbure B. Dédutions d'une expérience d'Anschütz. — Le diméthylantracène que j'ai appelé B fond à $244^{\circ},5$; par oxydation il donne une diméthylantraquinone fusible à $236^{\circ},5$. Or Anschütz a décrit un diméthylantracène fondant à $243^{\circ}-244^{\circ}$ dont la quinone fond à 236° . Il paraît donc y avoir identité entre ces produits. Anschütz n'a pas étudié la constitution de ce carbure; je vais essayer de le faire d'après ses propres expériences que voici.

Ce savant, en faisant réagir le chlorure d'éthylidène $\text{CH}^3 - \text{CH Cl}^2$ sur le toluène et Al Cl^3 , obtint un hydrure de tétraméthylantracène (*Lieb. Ann.*, t. CCXXXV, p. 299) :



En le distillant sur la poudre de zinc, celui-ci perd les deux groupes méthyles situés en positions γ et donne le diméthylantracène identique à mon carbure B. A côté de ce tétraméthylantracène, on obtient dans la réaction initiale du ditolyléthane dissymétrique aux dépens duquel il doit prendre naissance :

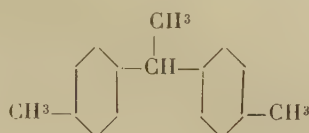


Anschütz a identifié ce carbure avec un autre obtenu par O. Fischer en condensant la paraldéhyde avec le toluène : ils ont même point d'ébullition et peuvent fournir l'un et l'autre un acide toluybenzoïque fusible à 222° . S'il en est ainsi, le ditolyléthane d'Anschütz doit donc, comme celui de O. Fischer, par une oxydation ménagée, donner une ditolylcétone déjà connue, fusible à 94° (*Ber.*,

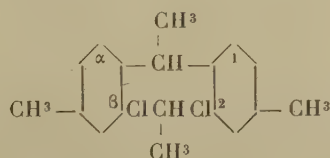
t. VII, p. 1193), qui est la para-paraditolylcétone. Cela résulte de travaux de E. Ador et J. Crafts (*Ber.*, t. X, p. 2173) qui, la chauffant à l'ébullition sur de la potasse sèche, obtinrent exclusivement de l'acide paratoluique; d'autres travaux de H. Goldschmidt (*Ber.*, t. XXIII, p. 2747) confirment ce fait.

Les deux groupes CH^3 étant en para dans la cétone le sont par suite dans le ditolyléthane dont elle dérive par oxydation.

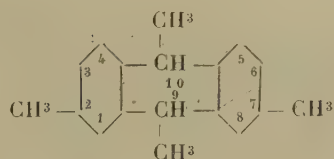
Ce dernier corps doit donc avoir la formule de constitution suivante :



Par analogie avec ce que j'ai établi pour la réaction de CH^2Cl^2 , il est naturel de penser que c'est lui, par la suite, qui donne naissance à l'hydrure de tétraméthylanthracène. A moins de réaction anormale de AlCl^3 , le chlorure d'éthylidène ne peut se fixer sur le ditolyléthane que par α ou β avec 1 ou 2 du schéma suivant, et l'on ne peut obtenir ainsi qu'un seul composé qui sera le dihydrure de 2.7.9.10-tétraméthylanthracène.



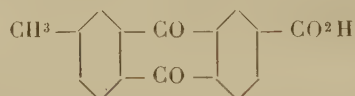
donnera



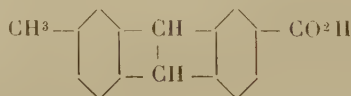
Lorsque cet hydrure est distillé sur la poudre de zinc, il perd les CH^3 méso, c'est-à-dire 9 et 10 ; c'est donc le 2.7-diméthylanthracène qu'il doit donner. Ce carbure d'Anschütz paraissant identique à mon diméthylanthracène B, celui-ci doit être le 2.7-diméthylanthracène. Je fais pourtant les réserves convenables dans la discussion d'expériences qui n'ont pas été faites par moi, ni conduites dans ce but.

Carbure B. Recherches expérimentales.

I. FORMATION DE β -MÉTHYLANTHRACÈNE. — Je transformai d'abord, par une oxydation ménagée, la diméthylanthraquinone en acide méthylanthraquinone-carbonique



Dans le produit obtenu, je n'ai trouvé qu'un seul isomère. Celui-ci, réduit par le zinc et l'ammoniaque, suivant la méthode de Perkin, me donna l'acide méthylanthracène-carbonique



En le distillant avec de la chaux sodée, ce corps perd CO^2 en donnant le β -méthylanthracène.

Pour effectuer l'enlèvement de CO^2 , j'ai introduit dans un long tube à essais environ 2^g de l'acide méthylanthracène-carbonique, mélangé et broyé finement avec six fois son poids de chaux sodée. Après avoir étiré le verre, fait le vide et scellé, j'ai chauffé au bain d'air le fond du tube introduit dans une petite boîte métallique servant d'étuve. Vers 390°-400°, la réaction se fait très bien ; il se sublime

un carbure blanc, bien cristallisé, souillé d'un peu de substance rouge. Le carbure est purifié par une nouvelle sublimation dans le vide, qui s'effectue cette fois dès la température de 170° , mais mieux vers 200° .

En cristallisant ensuite le corps deux fois dans l'alcool, on l'obtient pur, en larges paillettes blanches, fusibles vers 204° , 5.

Oxydé par CrO_3 en solution acétique, il donne une méthylantraquinone fusible à 176° ; ce point n'est pas altéré par mélange avec la β -méthylantraquinone du goudron de houille qui fond à 177° . Un mélange à parties égales fond vers 176° , 5.

Enfin, en oxydant cette méthylantraquinone, on obtient un acide anthraquinone-carbonique fusible vers 284° .

β -méthylanthracène fond....	203° - 204°	204° , 5	carbure obtenu
β -méthylantraquinone fond.	177°	176°	quinone »
Acide anthraquinone- β -carbonique fond.....	282°	284°	acide »

On voit qu'on a bien le β -méthylanthracène dont la formation met en évidence la position β , pour l'un des groupes CH_3 du diméthylanthracène B.

II. FORMATION D'ACIDES PHTALIQUES. — Par oxydation complète de la diméthylantraquinone B, j'obtiens l'acide anthraquinone-dicarbonique correspondant. Pour en opérer le dédoublement, je le place, avec un grand excès de potasse, dans un petit creuset de nickel fermé et disposé de façon à pouvoir être maintenu très longtemps, à température fixe. Pour cela une petite boîte métallique, servant d'étuve à bain d'air, a son couvercle percé d'un trou qui laisse passer le fond du creuset, jusqu'aux $\frac{2}{3}$ de sa hauteur. Deux autres trous laissent pénétrer le thermomètre et un régulateur de température de Chancel. La température la plus convenable est de 255° à 260° ; mais pas plus. L'opération demande au moins 5 journées de 24 heures,

alors que pour l'anthraquinone ordinaire quelques heures suffisent.

Pour suivre les progrès de l'opération, je prélève de temps en temps un très léger échantillon, au moyen d'un fil de fer qui me sert à remuer la masse. A ce fil reste adhérente un peu de matière, que je dissous dans quelques gouttes d'eau, sur un verre de montre. Au début, la masse située dans le creuset est d'un bleu violet très foncé, presque noir; elle se dissout dans l'eau en donnant d'abord une coloration rouge qui, au contact de l'air, vire au bleu avec dépôt de flocons de cette couleur. A mesure que l'opération s'avance, la couleur de la matière dans le creuset s'atténue; elle arrive au gris blanc; sa dissolution dans l'eau donne une coloration violacée de plus en plus faible, puis jaune brun ou même simplement jaunâtre; c'est le terme de l'opération.

Alors on dissout le produit dans l'eau et l'on précipite par HCl les acides phtaliques qu'on sépare comme il a été dit page 67.

Avant leur séparation je les purifie d'abord, en général, par sublimation dans le vide, ce qui se fait bien entre 200° et 300° et élimine presque toutes les impuretés provenant d'une transformation incomplète. Il est bon pour cela de faire la sublimation à la température la plus basse possible.

Résultats. — L'étude des acides phtaliques ainsi obtenus m'a montré qu'ils se composent exclusivement d'acides méta et para en quantité à peu près égale, sans acide ortho. L'absence de ce dernier exclut les groupes CH_3 des quatre positions α du carbure anthracénique. Elle ne leur permet que les positions β , dont l'une au moins s'était décelée déjà par la formation de β -méthylanthracène. En consultant le Tableau de la page 77 on voit qu'il n'y a que les deux diméthylanthracènes 2.7 et 2.6 qui puissent sans anomalie donner ce résultat. Or le carbure B est très différent de celui auquel Dewar et

Jones ont attribué avec grande vraisemblance la constitution 2.6. On est donc conduit à la même conclusion que par la discussion de l'expérience d'Anschütz, que le carbure B doit être le 2.7-diméthylanthracène.

Carbure A. Recherches expérimentales.

I. *Passage au β -méthylanthracène.* — Comme dans le cas précédent, j'ai fait l'acide méthylantraquinone-carbonique. Ici encore je n'ai pu, malgré des recherches spéciales dans ce sens, découvrir qu'un seul isomère dans le produit d'oxydation. Cet acide fut ensuite réduit par le zinc et l'ammoniaque en acide méthylanthracène-carbonique que j'ai distillé avec de la chaux sodée dans le vide. La température de réaction et tous les détails d'expériences sont les mêmes que ceux décrits pour le carbure B. Le résultat fut le même aussi; j'obtins du β -méthylanthracène fusible à $204^{\circ},5$ que je transformai en β -méthylantraquinone. Celle-ci fut identifiée avec celle du goudron de houille, comme dans le cas précédent, en constatant que, par leur mélange, le point de fusion n'est pas abaissé.

La production de β -méthylanthracène prouve que le diméthylanthracène A contient un groupe CH_3 en position β .

II. *Formation d'acides phtaliques.* — De même que j'avais fait pour le carbure B, j'ai préparé avec le carbure A, par oxydation complète, un acide anthraquinone-dicarbonique, que j'ai traité par la potasse fondante pour le scinder en acides phtaliques.

Pour cela j'ai utilisé le dispositif décrit au sujet du carbure B. La durée de la réaction est ici beaucoup plus longue que dans le cas précédent. Il a fallu un chauffage ininterrompu de 13 jours avec un grand excès de potasse vers 255° - 260° pour avoir le dédoublement complet. L'ex-

périence, à part sa longue durée, est de tout point semblable à la première. La purification et la séparation des acides phtaliques se fait de même. Voici le résultat :

Je trouvai dans les produits obtenus les trois acides phtaliques : ortho, méta et para. L'acide ortho fut caractérisé, outre le fait qu'il fond au-dessus de 200° , par sa transformation en fluorescéine, puis en éosine avec laquelle je teignis des échantillons de laine.

La formation d'acide orthophtalique nécessite l'existence d'un groupe CH^3 en position α dans l'un des noyaux du diméthylanthracène, tandis que l'autre doit être en position β dans le second noyau pour donner du β -méthylanthracène. Si l'on se reporte au Tableau de la page 77 on verra qu'il n'y a que les deux diméthylanthracènes 1.6 et 1.7 qui puissent normalement se prêter à la production simultanée des trois acides phtaliques. A moins de transpositions moléculaires peu vraisemblables et dont je n'ai pas vu citer d'exemples dans ce groupe, c'est entre ces deux formules qu'il faudrait choisir celle du diméthylanthracène A.

Enfin, comme résultat immédiat de cette étude, il y a lieu de remarquer encore que les deux groupes CH^3 du diméthylanthracène A présentent à l'oxydation des résistances bien différentes. En effet, l'oxydation ménagée par CrO_3 dans les conditions où je l'ai effectuée doit n'attaquer le groupe CH^3 qui se trouve en position β qu'après l'oxydation complète de celui qui se trouve en position α . Cela résulte de ce que l'on n'obtient avec certitude qu'un seul acide méthylanthraquinone-carbonique qui doit avoir son groupe méthyl en β et CO^2H en α , puisqu'il m'a permis de passer en β -méthylanthracène.

Discussion générale des résultats. — Essayons de coordonner les résultats fournis par les différentes méthodes d'investigation qui viennent d'être décrites.

L'expérience d'Anschütz conduit à la constitution 2.7

pour le diméthylantracène B. Les essais directs sur les dérivés du carbure portent à n'hésiter qu'entre 2.7 et 2.6; mais, si le diméthylantracène 2.6 est bien le carbure décrit par Dewar et Jones, ce ne peut être le carbure B, auquel cette seconde méthode attribue encore la constitution 2.7. Aussi l'importance des réserves que j'ai cru devoir faire dans chacun des deux cas pris isolément paraît devoir s'atténuer par la concordance des résultats. Il me paraît donc peu probable qu'il y ait lieu plus tard de revenir sur la constitution ainsi établie.

Pour le carbure A, la chose paraît moins nette. L'étude directe de ses dérivés conduit à hésiter entre les formules 1.6 et 1.7.

La formule 1.7 s'accorderait très bien avec la présence constatée en toute certitude du méta-paraditolylméthane dans le produit de la réaction de CH_2Cl_2 sur le toluène. Ce carbure, en effet, ne peut donner naissance qu'aux diméthylantracènes 1.7 ou 2.6; mais, le carbure A étant le produit dominant de la réaction, il faudrait aussi que le ditolylméthane méta-para fût le plus abondant. Ceci s'accorde mal avec le résultat de mon étude sur le ditolylméthane dont il ressort : 1° que l'isomère méta-para ne peut dépasser, dans l'hypothèse la plus favorable, la proportion de 42 pour 100 contre 58 pour 100 au moins de méta-méta nécessaire pour expliquer la quantité d'acide métatoluique obtenu; 2° que cette proportion paraît encore de beaucoup trop forte, si on la compare à celle de la ditolylcétone méta-para qu'on a pu extraire.

La formule 1.6 s'accorde beaucoup mieux avec ces faits, car le méta-métaditolylméthane, qui paraît dominer comme le carbure A, est capable de fournir soit le 1.6, soit le 2.7, soit le 1.8-diméthylantracène.

La formation privilégiée des isomères 1.6 et 2.7 dans la réaction de CH_2Cl_2 s'expliquerait alors facilement.

Le ditolylméthane dominant méta-méta donnerait

naissance au diméthylanthracène 1.6 ou A en quantité prépondérante; il pourrait produire aussi le 2.7-diméthylanthracène ou B que pourrait donner également le para-paraditolylméthane dont j'ai montré l'existence possible et même probable en certaine quantité.

Quant au diméthylanthracène 1.8, il ne se formerait pas en quantité notable susceptible d'être isolée, à moins que ce ne soit précisément le carbure C dont je n'ai pu réunir qu'une quantité trop faible pour étudier sa constitution.

En admettant pour le diméthylanthracène A la formule 1.6, on pourrait encore se demander si C ne provient pas du méta-paraditolylméthane. Comme il ne répond en rien au carbure 2.6 de Dewar et Jones, ce pourrait être dans ce cas le 1.7. Ainsi on pourrait de préférence pour C prévoir l'une des deux formules 1.8 ou 1.7.

Dans la réaction de CHCl_3 sur le toluène, on peut aussi très-facilement expliquer par une raison analogue la formation de préférence des isomères 1.6 ou 2.7. Il se forme d'abord un ditolylchlorométhane



Il suffit que le dérivé méta-méta domine dans ce produit pour entraîner la production des deux diméthylanthracènes énoncés par un mécanisme analogue à celui du cas précédent. (Se reporter à la réaction III.)

On voit que la formule 1.6, pour le diméthylanthracène A, s'adapte la mieux à l'explication des faits connus.

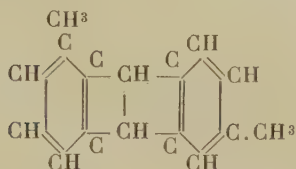
Cependant la question est trop délicate pour qu'il soit possible de tirer de là une certitude; je me contenterai donc jusqu'à nouvel ordre de la considérer comme étant la plus vraisemblable actuellement.

TROISIÈME PARTIE.

Étude de quelques dérivés
des diméthylanthracènes A et B.
Carbure C. Métaparaditolylcétone.

DÉRIVÉS DU DIMÉTHYLANTHRACÈNE A.

Diméthylanthracène A, $C^{16}H^{14}$.



Constitution probable : 1.6-diméthylanthracène (ou peut-être 1.7).

Préparation du carbure. — J'ai décrit dans la première Partie de ce travail le procédé que j'emploie pour séparer le diméthylanthracène A, obtenu par l'une ou l'autre des méthodes qui peuvent servir à le former. Je ne ferai qu'ajouter quelques compléments utiles.

D'abord la méthode à laquelle je donne la préférence est l'action du tétrabromure d'acétylène sur le toluène. Elle fournit moins de produit que n'en donne le chlorure de méthylène, il est vrai, mais elle est moins coûteuse.

L'extraction du carbure A, par épuisement au toluène du produit brut (mélange des isomères A et B), en donne assez peu. La majeure partie reste à l'état de mélange dans les portions plus solubles. Après avoir oxydé celles-ci et en avoir extrait la quinone B comme résidu moins soluble dans l'alcool, j'utilise le mélange qui reste en dissolution, pour l'obtention de quantités abondantes de

carbure A. Ce mélange contient surtout de la quinone A souillée d'un peu de son isomère B que je n'ai pu lui enlever par des méthodes physiques. Je le réduis par le zinc et l'ammoniaque en procédant, comme je l'indique plus loin, pour la réduction de la quinone B.

On obtient ainsi un mélange de carbures très riche en dérivé A et seulement souillé d'un peu de B que quelques cristallisations dans le toluène suffisent à enlever. C'est la source la plus abondante de la production du carbure A; le défaut est dans le rendement qui atteint de 50 à 60 pour 100 au plus de la théorie, dans la réduction de la quinone, en prenant toutes les précautions possibles. La perte de matière est donc de 50 à 40 pour 100 au minimum.

Propriétés. — Le diméthylanthracène A cristallise en belles paillettes nacrées verdâtres, tirant souvent sur le jaune, parfois sur le bleu. Cette couleur qu'on observe toujours sur les échantillons très purs des diverses provenances, n'est pas due, au moins en totalité, au carbure. Il se pourrait même qu'il fût incolore, quoique je n'aie jamais pu l'obtenir réellement tel. En maintenant à l'ébullition pendant trois jours une solution concentrée de ce carbure dans le xylène, et en l'exposant pendant ce temps aux rayons solaires, j'ai obtenu une atténuation très notable de la coloration, pendant la première journée, et bien moins sensible, sinon insensible par la suite. C'est un moyen connu pour décolorer l'anthracène ordinaire.

Le résultat fut un carbure nacré magnifique, d'une couleur verdâtre extrêmement pâle. La sublimation dans le vide n'a pas enlevé cette couleur, qui a pourtant semblé se concentrer dans certaines portions.

Le carbure brut est toujours fortement coloré en jaune verdâtre, parfois en vert intense; les dissolvants enlèvent mal cette couleur, que retient énergiquement le diméthylanthracène A, alors que le β -méthylanthracène, qu'on retire, ainsi que je l'ai dit, des mêmes produits, l'aban-

donne facilement et cristallise dans l'alcool absolument incolore.

Le diméthylanthracène A est assez peu soluble, surtout à froid, dans la plupart des dissolvants. Un des meilleurs est le toluène bouillant. A froid, vers 13°, 100° en dissolvent 0^g, 235. Il est moins soluble dans l'acide acétique, moins encore dans l'alcool et le sulfure de carbone. Le benzène et le xylène sont d'assez bons dissolvants, à chaud, mais auxquels je préfère le toluène.

Le carbure fond à 240° (non corrigé). Si on le mélange avec une partie égale de son isomère B, ou même dans une proportion assez différente de la précédente, le mélange fond à 225° environ, point de fusion du mélange des produits dont on l'a extrait. Le carbure B pur fond à 244°, 5.

Le diméthylanthracène A s'oxyde très facilement par CrO³ en quinone. Par le brome, il donne plus facilement un dérivé monobromé qu'un dérivé bibromé. Enfin, on verra plus loin l'action de l'acide picrique.

Combustion.

	Théorie pour diméthylanthracène.	
	C ¹⁶ H ¹⁴ .	Trouvé.
C.....	93,20	93,10
H.....	6,80	6,85

Essai de combinaison picrique. — Friedel et Crafts ont indiqué, en parlant du carbure fourni par le chlorure de méthylène, qu'il donne avec l'acide picrique une combinaison en aiguilles rouges. Ces chimistes n'ont certainement pas recueilli, à l'état solide, une telle combinaison, dont ils ont pu facilement voir la formation, mais dont ils n'ont pas vu la destruction ultérieure, qui ne permet pas de l'isoler.

J'ai essayé de faire la combinaison picrique du diméthylanthracène A. Son isomère B, ainsi que le mélange

naturel des deux sur lequel ont opéré Friedel et Crafts, se comportent de même. En solution alcoolique ou benzénique à chaud, on voit une coloration rouge intense comme cela se produit pour l'anthracène, mais par refroidissement la combinaison qui a dû se former d'abord se dissocie, la liqueur perd sa teinte rouge et le carbure ainsi que l'acide picrique cristallisent séparément. Dans certaines conditions, si la concentration est grande, surtout en liqueur alcoolique, on voit les premiers cristaux se former dans la liqueur encore très rouge; ils paraissent eux-mêmes rouges. C'est ce qu'ont vu Friedel et Crafts; mais c'est une illusion due à la couleur du liquide, car, si l'on isole aussitôt ces cristaux, on les trouve jaunes, formés d'acide picrique. La dissociation est plus rapide en solution benzénique qu'alcoolique.

Je constatai par la suite que d'autres chimistes sont arrivés aux mêmes conclusions. Ainsi Schwarz, croyant traiter un tétratolyléthylène, constata la coloration rouge à chaud et retrouva le carbure inaltéré par refroidissement de la solution benzénique. Il opérait, en réalité, sur le mélange A et B fourni par CHCl_3 et le toluène. Plus tard, Elbs et Wittich reconnurent sa nature de diméthylanthracène.

De même Zincke et Wachendorff constatèrent la couleur rouge à chaud, suivie de décoloration par refroidissement, en essayant de faire la combinaison picrique de leur diméthylanthracène. Or je considère celui-ci comme étant le mélange des isomères A et B.

Il faut conclure que ces carbures ne donnent pas de combinaison picrique stable.

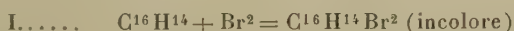
Dérivé γ -monobromé, $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Br}$.

On peut facilement, par l'action du brome vers 0° , en solution dans CS_2 ou CCl_4 , transformer le diméthylanthra-

cène A en dérivé monobromé. On peut opérer à la lumière ou dans l'obscurité. Pour préparer ce corps j'introduis peu à peu le brome (2^{at} et de plus un très léger excès) dans du sulfure de carbone tenant en suspension le carbure (1^{mol}). Le tout est contenu dans un matras refroidi par de la glace. Avant d'ajouter une nouvelle fraction de brome, on attend la décoloration de la liqueur qui se produit graduellement. Le carbure se dissout rapidement pendant ce temps, en donnant une solution incolore sans dégagement de HBr.

Il semble donc se former d'abord un produit d'addition incolore comme cela se fait avec l'anthracène ordinaire. Mais, tandis que le produit d'addition très peu soluble de l'anthracène se dépose en cristaux très instables qui perdent HBr peu à peu à la température ordinaire, celui du diméthylanthracène-1.6 reste dissous dans CS² et je n'ai pu l'isoler.

Quand la réaction est terminée, je détruis l'excès de brome par un peu d'hyposulfite de soude ou de SO² en solution; la liqueur est alors incolore si la température est restée voisine de 0°. En revenant à la température ordinaire, elle commence à jaunir et même à fumer à l'air, ce qui indique la présence de HBr. Je la distille pour enlever CS². Si elle jaunit alors très fortement pendant que se dégage le reste de l'acide bromhydrique, c'est qu'il se forme un corps jaune, qu'on obtient comme résidu : c'est le dérivé monobromé. J'estime donc qu'il se produit deux phases :



Pour purifier le produit jaune souillé de matières brunes, on le dissout dans l'alcool chaud en grand excès. On y ajoute alors un peu de noir animal et l'on filtre; la substance brune est retenue et le liquide, filtré et concentré

par distillation, laisse déposer par refroidissement de jolies aiguilles jaune clair, fusibles à 200°.

Il est bon de ne pas trop employer de noir animal qui retient du produit. Si cela est arrivé on peut le reprendre en partie au noir; en faisant bouillir celui-ci avec un excès d'alcool et filtrant, le dérivé bromé est récupéré, exempt des substances brunes. On peut encore parfois éviter en partie d'employer le noir animal en traitant le produit brut par très peu d'alcool chaud qui dissout d'abord les impuretés. Le résidu, ensuite cristallisé dans l'alcool, ne nécessite pas toujours l'emploi du noir.

Ce dérivé bromé est très soluble dans le sulfure de carbone et dans CCl_4 , même à froid. Il est soluble dans les solvants organiques; l'alcool est un des plus avantageux, car il présente une notable différence d'action à chaud et à froid où la solubilité est faible.

Le brome est fixé dans l'une des positions γ (ou méso), car en oxydant ce produit par CrO_3 , en solution acétique, on retombe sur la diméthylanthraquinone A.

Dosage du brome. — Il a été dosé par la méthode de Chablay, transformation par le sodammonium en NaBr et dosage à l'état de AgBr (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 203).

	Trouvé.	Théorie pour dérivé monobromé $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Br}$.
Br.....	28,53	28,02

Diméthylanthraquinone A, $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}_2$.

Préparation. — Cette quinone s'obtient facilement en oxydant le carbure par l'anhydride chromique en solution acétique au bain-marie. L'oxydation du carbure en quinone est presque instantanée; celle de la quinone en acide monobasique et surtout en acide bibasique, par transformation des groupes CH_3 en CO^2H , est beaucoup plus pénible et très longue. On peut donc très facilement, surtout en

opérant au bain-marie, et non à l'ébullition, avec un très faible excès de CrO^3 , s'arrêter au terme quinone, en ne formant que très peu d'acide facile à enlever.

J'emploie par exemple :

Carbure.....	50 ^g
Acide acétique cristallisable.....	1000
CrO^3 (quantité théorique au titre supposé 95 pour 100)...	51

Je mélange carbure et acide, je chauffe au bain-marie pour dissoudre une portion du carbure; j'ajoute alors une fraction de 2^g ou 3^g de CrO^3 , puis j'agite. Quand la solution est devenue verte, ce qui a lieu très rapidement, car CrO^3 se transforme presque aussi vite qu'il se dissout, je chauffe de nouveau un certain temps au bain-marie. C'est pour saturer de nouvelles quantités de carbure la liqueur, avant d'ajouter une autre fraction de CrO^3 .

Il est bon de procéder ainsi quand on opère sur des quantités un peu grandes de carbure, car on ne peut, à cause de sa faible solubilité, songer à employer suffisamment d'acide acétique pour le dissoudre entièrement.

J'emploie pour ces opérations un acide chromique dont j'ai déterminé une fois pour toutes le titre, par une méthode iodométrique analogue à celle qui m'a permis d'étudier l'oxydation du carbure C (*voir* un peu plus loin, p. 126). Quand on a presque introduit la quantité théorique, il est bon de prêter quelque attention, et de n'ajouter le reste que par très petites fractions, en essayant chaque fois, avec un réactif spécial ⁽¹⁾, jusqu'à ce que l'on

(1) Le réactif auquel je me suis arrêté et dont je propose l'emploi pour ces sortes d'opérations est une solution très étendue d'iodure de potassium additionnée d'un peu d'empois d'amidon. J'en prends 1 cm³ ou 2 cm³, j'y ajoute 2 gouttes de HCl , un peu d'eau et 1 goutte de la solution acétique verte où l'on recherche des traces de CrO^3 . Dans le cas de la présence de ce corps, même en très petite quantité, on verra apparaître la coloration bleue intense de l'iodure d'amidon, sans qu'on ait à craindre d'être gêné par la couleur verte de l'acétate de chrome introduit, si l'on a mis une quantité d'eau convenable.

constate un très léger excès persistant de CrO^3 . Cet excès est nécessaire pour éviter des traces de carbure dont on ne pourrait que difficilement se débarrasser; mais plus il est abondant, plus il se formera par la suite de dérivés acides, d'ailleurs faciles à éliminer.

Avant de terminer l'oxydation, il est nécessaire d'amener en solution, par un chauffage convenable, les dernières traces de carbure qui sans cela pourraient échapper à l'oxydation. On aperçoit assez facilement le carbure non dissous au fond du ballon, car la quinone plus soluble reste en solution à chaud, si la quantité d'acide acétique est convenable.

Pour recueillir la quinone, je distille la majeure partie de l'acide acétique et laisse cristalliser le résidu. J'essore les cristaux à la trompe, je les lave à l'eau et je fais bouillir le produit pendant 1 ou 2 heures avec une solution à 10 ou 15 pour 100 de SO^4H^2 pour décomposer s'il y a lieu les sels de chrome des acides carboxylés qui ont pris naissance.

On reconnaît leur présence à la teinte plus ou moins verdâtre de la matière. Cette précaution qu'on peut parfois négliger est cependant préférable. Ensuite la matière essorée de nouveau et lavée sera mise à bouillir un temps égal avec de l'eau et du carbonate de soude, qui dissoudra les acides libres et ne laissera que la quinone. Parfois un second traitement semblable par SO^4H^2 , suivi de CO^3Na^2 , sera utile si la matière était très verte au début. Il ne reste qu'à faire cristalliser cette quinone une ou deux fois dans l'alcool pour l'avoir pure.

J'obtiens une seconde fraction de quinone qui nécessite pour être purifiée, outre les mêmes traitements, de plus nombreuses cristallisations dans l'alcool, en prenant les liqueurs mères acétiques vertes, très chargées en acétate de chrome, dont on retirera encore par distillation une certaine quantité d'acide acétique, sans aller trop loin.

Au résidu on ajoutera de l'eau en grande quantité qui précipitera de la quinone très souillée d'acides carboxylés, surtout à l'état de sels de chrome. Après filtration on lui fera subir le même traitement, mais de préférence sans la mélanger à la première portion qui est beaucoup plus propre.

Propriétés. — On obtient ainsi un corps cristallisé en belles aiguilles jaunes, fusibles à 169° , solubles dans l'alcool, dans l'acide acétique, le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme, CS_2 , les alcools méthylique et amylique. Il se sublime en aiguilles jaunes.

Oxydée par CrO_3 en solution acétique, cette quinone donne successivement des acides mono- et dicarboxylés. Par la poudre de zinc et les alcalis, elle donne la coloration rouge sang comme l'anthraquinone. Elle se transforme en diméthylanthracène par le zinc et l'ammoniaque.

Elle se dissout avec une coloration jaune d'or dans SO^1H^2 concentré.

Dissoute dans SO^1H^2 et traitée par AzO^3K à froid, elle donne un dérivé dinitré, jaune, très peu soluble dans l'acide acétique bouillant qui permet de le purifier. Ce dérivé nitré fond vers 323° . Réduit par l'oxyde stanneux ($\text{SnCl}_2 + \text{KOH}$), il donne une diamine rouge grenat, soluble dans HCl concentré, fusible à 208° - 209° .

Particularités de la cristallisation. — La cristallisation de la diméthylanthraquinone A dans l'alcool présente une particularité, c'est l'existence de deux formes de cristaux fort différentes d'aspect qu'on serait tenté d'attribuer à des corps distincts. La première forme, tout à fait caractéristique de cette quinone, prend naissance dans les solutions chaudes, assez concentrées, qu'on fait cristalliser en refroidissant rapidement un point et laissant au repos, le mieux en posant le matras chaud sur le carrelage froid d'une table. La cristallisation commence en un point et de là comme centre rayonne d'abord dans

toutes les directions; mais, lorsque tout le fond est tapissé, les aiguilles qui continuent à se former se redressent et montent très serrées, très ténues, parallèles et extrêmement longues jusqu'à la surface. Elles donnent assez exactement l'apparence (je n'en saurais trouver de plus exacte) d'un jeune et vigoureux gazon qui aurait poussé sur le fond du matras. La deuxième forme n'apparaît que plus tard, parfois en se superposant à la première pendant la période de refroidissement, parfois plusieurs jours après et, dans ce cas, tout à fait nette. Elle consiste en un petit nombre d'aiguilles assez courtes et incomparablement moins ténues que les précédentes. Elles sont d'un jaune beaucoup plus foncé, les premières d'un jaune très pâle. Les secondes n'occupent au fond du vase qu'un volume restreint, surmontées qu'elles sont par une couche abondante de liquide, alors que celui-ci n'apparaissait nullement au début, envahi complètement par les aiguilles de la première forme. Si l'on a fait cristalliser dans la première forme une liqueur pas trop concentrée, sans l'agiter, en refroidissant dans l'eau le matras, pour ne pas le laisser séjourner longtemps à des températures moyennes, et qu'ensuite on y projette quelques cristaux de la deuxième forme, on peut voir les premiers se désagréger peu à peu au contact des seconds, en se transformant. Au bout d'un ou deux jours la transformation peut être complète. Il semble donc y avoir pour cette quinone deux formes possibles, l'une qui se forme à chaud, l'autre plus stable à froid.

Pourtant je dois dire que la transformation m'a paru plus nette, ou du moins plus rapide pour la quinone A, un peu souillée de son isomère B, que lorsqu'elle est tout à fait pure. Y a-t-il là une influence étrangère, concentration, température, etc., que je n'ai pas cherché à définir, ou bien la présence de l'isomère B augmente-t-elle l'instabilité de la première forme? Je ne sais.

Si j'ai voulu citer ce phénomène, c'est d'abord parce qu'il est curieux en lui-même, mais c'est surtout pour éviter à d'autres la méprise qui m'a fait passer plusieurs mois à rechercher dans cette quinone à isoler un corps étranger qui n'était que la seconde forme de cristaux.

J'ajouterai que le plus souvent le phénomène est moins net que dans l'exemple que j'ai cité. Après l'apparition de la première forme se montrent généralement pendant le refroidissement des formes intermédiaires et le tout laissé au repos tend finalement vers la deuxième forme.

Combustion :

	Théorie pour $C^{16}H^{12}O_2$.	Trouvé.
	pour 100	pour 100
C.....	81,36	81,05
H.....	5,08	5,26
O.....	13,56	13,69 par diff.

Comparaison avec l' α -diméthylanthraquinone de Louise. — Louise (¹), en pyrogénant le benzylmésitylène, a obtenu deux diméthylanthracènes qu'il a désignés par les lettres α et β . J'aurai l'occasion de parler de ce dernier pour le comparer à mon carbure C. Quant au carbure α le point de fusion donné pour sa quinone, 170°, la rapproche beaucoup de ma diméthylanthraquinone A qui fond à 169°. Les points de fusion des carbures s'éloignent au contraire beaucoup : 240° pour A et 219° pour α . Malgré cette différence, j'ai tenu à vérifier s'il y avait identité des quinones, identité qui me paraissait douteuse à cause de l'origine du carbure α . Cependant cette identité eût été matériellement possible et il se pouvait que le carbure α eût été obtenu impur, mélangé d'un isomère qui eût abaissé son point de fusion et qui eût été éliminé de la quinone, la laissant pure.

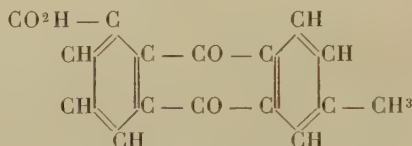
Je dois à l'obligeance de M. Haller un échantillon de

(¹) LOUISE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VI, p. 187.

l' α -diméthylantraquinone préparée par Louise et conservée à la collection du laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne. Cet échantillon fond bien à 170°; mélangé avec partie égale de diméthylantraquinone A, il en abaisse le point de fusion vers 155°, soit un abaissement d'environ 15°. Les deux quinones et par suite les carbures sont donc différents, comme cela me paraissait vraisemblable.

Acide méthylantraquinone-carbonique A.

Constitution probable : acide méthyl-6-antraquinone-méthylolique-1 (ou peut-être CH³ en 7)



L'oxydation par CrO³ de la diméthylantraquinone A attaque d'abord le groupe CH³ situé en position α (1); celui qui se trouve en position β (6 ou peut-être 7) n'est attaqué qu'ensuite, plus péniblement, pour donner un acide dicarboxylé. On peut donc recueillir l'acide monocarboxylé en 1, tandis qu'il est impossible d'obtenir son isomère monocarboxylé en 6 (ou 7?) que j'ai en vain recherché avec le plus grand soin.

Il se dégage de l'étude que j'ai faite sur l'oxydation des carbures A et B que la formation de quinone est très facile, instantanée et intégrale, que l'oxydation des groupes CH³ est beaucoup plus pénible, surtout pour ceux qui sont en position β , qui ne s'oxydent qu'après ceux qui sont en position α . Il serait prématuré de généraliser cette remarque, mais elle fait comprendre que la formation de l'acide dicarboxylé, dérivé de la quinone A, ait lieu plus difficilement que celle de l'acide monocarboxylé, où

l'oxydation porte exclusivement sur un groupe α , et que l'oxydation de la quinone B, qui ne contient que des groupes β , doit être plus pénible que celle de son isomère A.

Préparation. — Pour obtenir, dans l'oxydation, surtout l'acide monocarboxylé, j'applique le principe suivant : laisser toujours dans la liqueur un fort excès de quinone inaltérée, pour que sa masse prédomine et que l'oxydation se porte surtout sur elle, plutôt que sur l'acide monobasique déjà formé. Pour cela, d'habitude, j'emploie environ trois fois plus de quinone que n'en peut oxyder l'acide chromique mis en réaction. Par exemple, je prendrai :

Acide acétique.....	250 ^{cm³} (1)
Quinone.....	15 ^g
CrO ³ à 95 pour 100.....	5 ^g

Je chauffe, au bain-marie, dans un ballon, l'acide avec la quinone qui se dissout complètement, et j'y ajoute au début 3^g de CrO³, puis le reste après 12 heures d'intervalle. Au bout de 40 heures de chauffe environ, il ne reste plus guère de CrO³ en solution; on peut arrêter l'opération, distiller la majeure partie de l'acide acétique et laisser cristalliser le produit qu'on essorera à la trompe. Après l'avoir lavé à l'eau, on constatera généralement qu'il reste vert par suite de la présence du sel de chrome de l'acide formé. On obtiendra une autre fraction du produit, assez chargée de sel de chrome, en distillant les liqueurs

(1) J'emploie de préférence pour ces oxydations de l'acide acétique ayant déjà servi à de semblables oxydations, ou purifié en le chauffant avec CrO³ pendant longtemps au bain-marie et le distillant enfin sur ce corps. J'ai constaté, en effet, que l'acide acétique cristallisable du commerce contient souvent de petites quantités d'impuretés qui absorbent CrO³. Ce corps oxyde l'acide acétique lui-même pour une légère part, mais ce fait devient surtout sensible dans l'oxydation beaucoup plus pénible des groupes CH³ en position β .

mères pour leur enlever encore de l'acide acétique et ajoutant beaucoup d'eau au résidu, ce qui précipitera le reste de la quinone et de l'acide dissous. On fera bouillir l'ensemble des deux fractions pendant 2 heures avec une solution sulfurique à 10 ou 15 pour 100 qui décomposera le sel de chrome. Après avoir essoré et lavé, on traitera à l'ébullition, pendant le même temps, par beaucoup d'eau et un excès de carbonate de soude, qui dissoudra les acides formés.

En essorant la liqueur encore chaude à la trompe avec les précautions voulues, il restera la quinone inaltérée. Elle pourra retenir des traces d'acide qu'enlèverait au besoin un nouveau traitement par SO^4H^2 , puis par CO^3Na^2 . Mais c'est inutile, si elle doit servir à une deuxième opération semblable d'oxydation.

Purification de l'acide. — L'acide monobasique se forme presque exclusivement, en procédant comme je l'ai indiqué; pourtant il est souillé d'un peu d'acide bibasique qu'on peut éliminer facilement, comme on va le voir. J'ai reconnu que la présence d'un fort excès de carbonate de sodium diminue beaucoup la solubilité du sel de l'acide monobasique et l'amène à cristalliser ou à précipiter, tandis que cela n'a pas lieu pour l'acide bibasique.

Dans l'eau pure, au contraire, le sel de sodium de l'acide monobasique est assez soluble et cristallise difficilement. Pour le cristalliser par refroidissement de sa solution bouillante, voici de bonnes proportions : s'arranger de façon à avoir 2^g d'acide + 2^g de CO^3Na^2 anhydre dissous dans 110^{cm}³ à 120^{cm}³ d'eau environ. Si la proportion de CO^3Na^2 est augmentée, il faudra plus de dissolvant. Il sera donc bon, en épuisant par le carbonate de soude le produit oxydé, de prendre une quantité de ce corps égale ou un peu supérieure à la quantité présumée d'acide formé, avec un notable excès d'eau qu'on pourra réduire ensuite par évaporation et qui facilitera la dissolution.

Souvent il arrive, quand les proportions sont heureuses, que la liqueur obtenue et filtrée chaude cristallise pendant le refroidissement. Dans le cas contraire, on la concentrerait par évaporation au bain-marie, en y ajoutant au besoin du carbonate de soude, jusqu'à ce qu'elle cristallise par refroidissement. Les liqueurs mères essorées sont évaporées à leur tour à un faible volume, puis additionnées de carbonate de soude à saturation. Lorsqu'elles commencent à se recouvrir d'une pellicule du corps solide, on les laisse refroidir et l'on essore le sel de soude qui cristallise. Il est moins pur que le précédent et retient un peu plus du sel de l'acide bibasique resté en solution. On peut laver les cristaux avec un peu d'eau, ou mieux avec une solution de carbonate de soude, puis on les purifiera en les faisant cristalliser de nouveau par refroidissement de leur solution dans le carbonate de soude. On pourra prendre

25,4 de sel + 16,66 CO^3Na^2 + 110 à 120^{cm} d'eau.

Ces proportions reviennent à celles indiquées précédemment.

Après quelques cristallisations le sel est purifié de l'acide bibasique et ne retient qu'un excès de carbonate de sodium qu'on peut éliminer en le dissolvant dans l'eau, puis concentrant jusqu'à l'apparition d'une pellicule solide et laissant ensuite refroidir. Ici le déchet est important. Après quelques cristallisations semblables, le carbonate de sodium est éliminé et l'on a le sel pur que je décrirai plus loin.

Pour avoir l'acide pur il suffit de dissoudre dans l'eau le sel exempt d'acide bibasique, sans se préoccuper du carbonate de sodium qu'il peut retenir, et de l'additionner alors d'acide chlorhydrique. L'acide méthylanitraquinone-carbonique précipite sous forme d'hydrate gélatineux. On porte le tout à la température du bain-marie pendant

quelques heures, ce qui réduit l'acide en grumeaux compacts faciles à essorer, qu'on lave à l'eau sur le filtre, qu'on sèche ensuite et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool de préférence, ou encore dans l'acide acétique.

Existence d'un seul acide monocarboxylé. — L'existence théoriquement possible de deux acides monocarboxylés par oxydation dans le carbure initial du groupe CH^3 qui se trouve soit en position α , soit en position β , m'a fait rechercher la présence du second dans les liqueurs mères qui ont donné le sel de soude du premier acide. J'ai dit que ces liqueurs mères, concentrées à un petit volume, sont traitées en les saturant de carbonate de soude. Le sel de sodium qui se dépose alors m'avait d'abord paru présenter une plus grande solubilité que la première fraction; cela provenait de modifications dans la nature du dissolvant dont l'action varie notablement pour des différences faibles de composition en carbonate de soude et eau. En opérant dans des conditions identiques, celles que j'ai énoncées plus haut, sur les diverses fractions de sel d'acide monobasique, je leur ai trouvé la même solubilité; l'acide mis en liberté par HCl avec ces fractions fond en même point. La solubilité dans l'alcool à 99° de l'acide de tête et de l'acide de queue a été déterminée à la température de 22° , et à l'ébullition elle a été dans chaque cas trouvée la même. Il ne se forme donc qu'un seul acide monobasique, et dans la diméthylanthraquinone A le groupe CH^3 , en position α , subit l'oxydation d'une façon privilégiée, tandis que celui en position β reste inaltéré au début. C'est ce que montre la formation, à partir de cet acide, de β -méthylanthraquinone.

Propriétés. — L'acide méthylanthraquinone-carbonique A est un corps cristallisé en aiguilles jaune clair qui subit la fusion instantanée vers 276° (sans corrections, vers 283° corrigée). Chauffé progressivement, il s'altère avant de fondre. Il est soluble dans l'acide acétique et dans

l'alcool qui se prête assez bien à le faire cristalliser par refroidissement. Sa solubilité est cependant faible. À l'ébullition, 100^g d'alcool à 98°-99° en dissolvent 1^g,95 environ et 0^g,28 à la température de 22°. Il est notablement plus soluble que son isomère dérivé de la diméthylanthraquinone B, et surtout que les acides anthraquinone-dicarbo- niques que j'ai obtenus.

Chauffé avec de la chaux sodée, il perd CO² et donne la β-méthylanthraquinone.

Chauffé avec le zinc et l'ammoniaque, il est réduit en acide méthyl-6-anthracène-méthylolique-1.

Ses sels alcalins seuls sont assez solubles et donnent des précipités avec les sels solubles des autres métaux. J'ai étudié le sel de sodium et celui d'argent. Ce dernier qui retient 2^{mol} d'eau, traité par l'iode d'éthyle en solution dans l'alcool à 99°, ne m'a pas donné l'éther éthylique attendu, mais simplement l'acide. Cet éther doit donc être très facilement saponifiable par l'eau, malgré la présence d'alcool presque absolu.

Combustion. — Elle a fourni les chiffres suivants :

	Théorie pour C ¹⁶ H ¹⁰ O ⁴ .	Trouvé.
C.....	72,18	72,13
H.....	3,76	3,83
O.....	24,06	24,04 par diff.

Sel de sodium C¹⁶H⁹O⁴Na, 3H²O séché à 100°. — C'est un corps jaune assez soluble qui, séché à 100°, retient 3^{mol} d'eau, comme le montre le résultat de l'analyse. Celle-ci a été effectuée en décomposant le sel par une quantité connue d'acide sulfurique, filtrant pour séparer l'acide organique et dosant l'acide minéral restant. De là on a calculé la proportion de sel anhydre contenu dans le sel desséché à 100°; on a trouvé 84,6 pour 100 de sel anhydre.

La formule avec 3H²O exige 84,2 pour 100 de sel anhydre

»	2H ² O	»	88,8	»	»
»	4H ² O	»	79,9	»	»

Chauffé au-dessus de 100° , il m'a paru perdre de l'eau peu à peu.

Sel d'argent $C^{16}H^9O^1Ag, 2H^2O$ séché à 100° . — C'est un corps jaune insoluble qui s'obtient par double décomposition entre des solutions du sel de soude et d'azotate d'argent. Précipité gélatineux jaune au début, qui, chauffé au bain-marie dans le liquide, s'agglomère en grumeaux presque blancs. Ceux-ci, essorés et séchés à 100° , jaunissent de nouveau. L'analyse a été faite en calcinant le sel et pesant l'argent.

On a trouvé 26,21 pour 100 d'argent.

La formule avec $2H^2O$ exige 26,40 pour 100 d'argent

»	$1H^2O$	»	27,60	»	»
»	$3H^2O$	»	25,30	»	»

Chauffé au-dessus de 100° , le corps ne perd de nouvelles quantités d'eau qu'en s'altérant profondément peu à peu.

Acide anthraquinone-dicarbonique A.

Préparation. — Pour l'obtenir, j'oxyde à fond par CrO^3 en solution acétique la diméthylanthraquinone A ou l'acide monobasique correspondant. De préférence je choisis pour cela les résidus provenant de la purification de cet acide, sel de sodium impur contenant de l'acide bibasique. Par HCl , je mets les acides en liberté, et c'est ce produit que je traite par CrO^3 . Celui-ci attaque seulement l'acide monocarboxylé et le transforme lui-même en acide dicarboxylé, de sorte qu'à la fin il ne reste que ce seul corps avec seulement des traces d'acide monobasique.

Pour cette opération il faut employer des solutions riches en acide chromique qu'on prendra en fort excès et procéder à l'ébullition; l'oxydation serait trop lente au bain-marie. Après un nombre convenable d'heures d'ébullition, et après avoir constaté la disparition de suffisantes quantités d'acide chromique, on laisse refroidir et l'on essore le pro-

duit à la trompe, puis on le lave à l'eau. Il est plus ou moins vert, souillé du sel de chrome de l'acide. Comme contrôle on peut prendre le point de fusion approximatif du produit sur un échantillon tel qu'il est, mais de préférence le point de fusion réel après destruction du sel de chrome par SO^4H^2 . Quand ce point de fusion instantané est voisin de 400° , l'oxydation est complète; on détruit le sel de chrome par une ébullition de quelques heures avec une solution d'acide sulfurique à 15 pour 100, puis on dissout l'acide dans une solution de carbonate de soude. Celle-ci, filtrée, est traitée par HCl qui régénère l'acide sous forme d'une masse gélatineuse, sans doute un hydrate, qu'on laisse digérer au bain-marie. Il se concrète et peut après cela être essoré facilement. On le cristallise ensuite plusieurs fois dans l'acide acétique bouillant, où il n'est pas très soluble, mais qui retient l'acide monobasique qui peut avoir échappé à l'oxydation. Le produit ainsi obtenu est pur.

Propriétés. — L'acide anthraquinone-dicarbonique A est un corps jaune clair, comme l'acide monobasique correspondant. Il est très peu soluble dans l'alcool bouillant, qui peut permettre d'en extraire la majeure partie de l'acide monocarboxylé, beaucoup plus soluble dans ces conditions.

Il est peu soluble dans l'acide acétique bouillant, mais notablement plus que dans l'alcool. Cela permet, quoique très péniblement, de le cristalliser dans ce dissolvant pour le purifier. 100^g d'acide acétique à l'ébullition dissolvent environ 0^g, 19 d'acide, soit moins de $\frac{2}{1000}$. Par refroidissement, on obtient un corps léger, pulvérulent, formé de très petites aiguilles. Il est insoluble dans le benzène et le chloroforme, même à chaud.

Cet acide présente la fusion instantanée vers 400° (non corrigé; la correction donnerait 416°); seul le point de fusion pris de cette façon, sur le bloc, présente une signification. Il est particulièrement délicat à observer, mais

est très précieux pour suivre la purification progressive du corps. Au contraire, cet acide chauffé peu à peu s'altère et ne présente aucun point de fusion utilisable.

Maintenu en fusion avec de la potasse pendant 13 jours sans interruption entre 255° et 260°, cet acide s'est dédoublé en un mélange d'acides ortho, méta et paraphtaliques. Cela, joint à d'autres faits, m'a permis d'étudier la constitution du diméthylantracène A. (*Voir 2^e Partie.*)

Combustion. — Voici les nombres fournis par la combustion :

	Théorie pour $C^{16}H^8O^6$.	Trouvé.
	pour 100	pour 100
C.....	64,86	64,50
H.....	2,70	2,87
O.....	32,44	32,63 par diff.

Sels.

Lorsqu'on dissout l'acide dans de l'eau contenant la quantité théorique d'ammoniaque, de carbonate de sodium ou de potassium qu'on pourra prendre commodément à l'état de liqueurs titrées, on obtiendra soit les sels acides, soit les sels neutres. Les premiers, moins solubles, donnent des solutions d'un jaune clair qui, pour être limpides, nécessitent un très léger excès d'alcali. Cela semble indiquer une trace de dissociation par l'eau.

Les sels neutres, très solubles, sont d'un jaune rouge en solution. La couleur rouge s'accroît par un excès croissant d'alcali ; c'est là un fait commun aux différents acides fournis par l'oxydation des quinones A et B ; elle s'atténue par la dilution.

Les sels neutres des métaux alcalins se prêtent mal à la cristallisation. Il faut les évaporer presque à siccité, pour les voir ensuite, par refroidissement, cristalliser dans le reste du dissolvant. Ces sels alcalins peuvent servir, par double décomposition, à préparer ceux de la plupart des autres métaux assez peu solubles ou insolubles.

Sel neutre d'ammonium. — Il se prête particulièrement bien à ces doubles décompositions et à être obtenu pur facilement, en dissolvant l'acide dans un léger excès d'ammoniaque qu'on chasse par ébullition, en concentrant la liqueur jusqu'à moitié de son volume.

Sel neutre de sodium. — Ce sel, très soluble tant qu'il reste au contact de l'eau, devient difficile à dissoudre par une dessiccation prolongée. Je l'ai constaté en voulant redissoudre un échantillon de ce sel dont la solution, avec un fort excès de carbonate de sodium, s'était évaporée spontanément depuis longtemps. Il fallut une longue ébullition avec l'eau pour le dissoudre, tandis que la même solution, évaporée jusqu'à l'apparition de croûtes à la surface, se prenait par le refroidissement en une masse ambrée ayant la consistance du miel, très facilement soluble dans un peu d'eau froide.

Il y a lieu de tenir compte de ce fait, dans la préparation de l'acide monocarboxylé et de ne jamais évaporer à sec les eaux mères où l'on veut rejeter l'acide bibasique, de crainte de rendre son sel de sodium peu soluble et de l'entraîner avec celui de l'acide monobasique qu'on cherche à faire cristalliser.

L'addition d'un fort excès de carbonate de sodium ne fait pas précipiter le sel de l'acide dicarboxylé, comme il arrive pour l'acide monocarboxylé; mais cela se produit, si l'on ajoute à la solution déjà très concentrée et saturée de CO_3Na_2 , qui la rend fortement rouge, de la soude caustique, en plaques, de façon à la saturer. Le sel de l'acide bibasique se précipite alors, mais coloré en bleu violet intense. Il ne se prête qu'avec difficulté à être essoré. En le redissolvant dans l'eau, la coloration bleue passe au rouge, puis au jaune rouge en diluant davantage, comme cela se produit normalement pour les solutions diluées contenant un excès d'alcali.

Il y a lieu de rapprocher ces faits de la coloration

violette foncée, dont j'ai parlé dans la deuxième Partie de ce travail, qu'on obtient lorsqu'on fond cet acide, ainsi que son isomère B, avec la potasse, pour le dédoubler en acides phthaliques.

Sel neutre de baryum $C^{16}H^6O^6Ba, H^2O$. — Ce sel s'obtient en traitant par le chlorure de baryum une solution du sel neutre d'ammonium. Il se forme un précipité soluble dans beaucoup d'eau bouillante. Cette solution filtrée donne par refroidissement de petites aiguilles très fines qui, essorées, constituent une poudre cristalline jaune pâle. Séché à froid, dans le vide, sur l'acide sulfurique, ce sel retient 1^{mol} d'eau.

Pour l'analyser je l'ai décomposé par une quantité connue de SO^4H^2 , en faisant bouillir pendant 2 heures, pour assurer une attaque complète. Après filtration j'ai dosé l'excès d'acide sulfurique au moyen d'une liqueur alcaline titrée. L'acide organique, insoluble dans l'eau, reste sur le filtre.

J'ai ainsi trouvé que 1^{at} de baryum est contenu dans 445^g,82 de sel.

	Poids mol. théoriques.	Trouvé.
Sel anhydre $C^{16}H^6O^6Ba$	431 ^g	} 445 ^g ,82
$C^{16}H^6O^6Ba + H^2O$	449	
$C^{16}H^6O^6Ba + 2H^2O$	467	

Cela correspond en acide organique pour 100 dans le sel de baryum :

Théorie	65,92
Trouvé.....	66,39

Sel neutre de strontium $2C^{16}H^6O^6Sr, 5H^2O$. — Il s'obtient comme celui de baryum en substituant $SrCl^2$ à $BaCl^2$. Comme le précédent, il se dissout dans beaucoup d'eau bouillante, d'où il cristallise mieux encore que le sel de baryum en petites aiguilles de couleur jaune clair.

L'analyse effectuée comme celle du sel de baryum a donné les résultats suivants après dessiccation dans le vide (1^{at} de strontium se trouve dans 426^s de sel) :

	Poids mol. théoriques.	Trouvé.
$C^{16}H^6O^6Sr + 2H^2O$	417,5	426 ^s
$C^{16}H^6O^6Sr + 2\frac{1}{2}H^2O$	426,5	
$C^{16}H^6O^6Sr + 3H^2O$	435,5	

Ce qui correspond en acide organique pour 100 dans le sel de strontium :

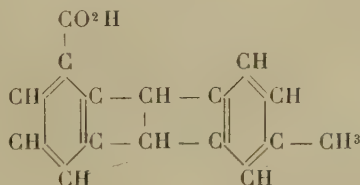
Théorie.....	69,40
Trouvé	69,49

Le sel a donc pour formule $C^{16}H^6O^6Sr + 2\frac{1}{2}H^2O$ ou de préférence $2C^{16}H^6O^6Sr, 5H^2O$.

Le *sel neutre de cuivre* obtenu comme les précédents est une poudre bleue insoluble.

Acide méthylantracène-carbonique A.

Constitution probable : acide méthyl-6-anthracène-méthylolique-1 (ou peut-être CH^3 en 7)



Ce corps s'obtient facilement en réduisant l'acide méthylanthraquinone-carbonique A par la poudre de zinc et l'ammoniaque.

On introduit dans un ballon 4^s d'acide méthylanthraquinone-carbonique, puis 400^{em} d'eau et seulement ensuite 300^{em} d'ammoniaque (qu'il ne faut pas mettre pure

sur l'acide); on ajoute enfin 30^g de poudre de zinc, quand tout est dissous.

La dissolution de l'acide est un peu pénible; elle l'est notablement plus que celle de l'acide isomère dérivé de la diméthylanthraquinone B, dont le sel d'ammonium, traité de même, se montre plus soluble. L'addition du zinc produit une coloration rouge sang. On chauffe doucement au début, au bain-marie, un peu plus fort vers la fin : il s'agit d'éviter le départ de AzH^3 .

Quand la coloration rouge s'atténue, on agite, elle réapparaît. Lorsqu'elle a définitivement disparu, ce qui peut demander 15 heures de chauffe, on porte à l'ébullition pendant 1 heure pour achever la réduction et chasser la majeure partie du gaz ammoniac. Ensuite on traite par un excès d'acide chlorhydrique qui neutralise le reste de l'ammoniaque, met en liberté l'acide anthracénique, dissout l'oxyde de zinc formé et le zinc en excès. De plus, l'acide chlorhydrique décompose, au moins partiellement, le sel de zinc de l'acide réduit qui se forme vers la fin de l'opération. Dans ce but on fait bouillir un certain temps la liqueur fortement chlorhydrique. Enfin le produit essoré à la trompe est traité à l'ébullition par beaucoup d'eau (2^l, 5 environ) et du carbonate de sodium. Le sel de soude de l'acide se dépose, après filtration de la solution bouillante, en petits cristaux visibles à la loupe, qui forment une poudre cristalline légère, jaune clair, peu soluble dans l'eau froide, davantage à l'ébullition. On obtiendra l'acide en traitant à chaud ce sel, en suspension dans l'eau, par de l'acide sulfurique étendu. C'est une poudre d'un jaune intense, qu'on essore, qu'on sèche et qu'on cristallise dans l'acide acétique ou dans l'alcool.

Propriétés. — L'acide méthylanthracène-carbonique A est notablement plus soluble dans l'acide acétique que dans l'alcool. Pourtant ce dernier dissolvant est intéressant, malgré la faible solubilité, même à l'ébullition, car

il se prête à donner, par refroidissement, de petites lamelles micacées, très brillantes, d'un jaune d'or magnifique, qui présentent une grande ressemblance avec les cristaux d'iodure de plomb. Il est à peine soluble dans le toluène bouillant et insoluble dans l'eau. En solution alcoolique ou acétique, cet acide présente une belle fluorescence bleue. Il en est de même pour les solutions de ses sels alcalins qui sont solubles dans l'eau.

Le point de fusion instantanée, pris au bloc, est voisin de 333° (non corrigé; la correction indiquerait 344°). Ce point de fusion est très voisin de celui (336°) de l'isomère dérivé du diméthylanthracène B; il s'abaisse vers 323° quand on mélange les deux corps par parties égales à peu près.

Chauffé vers 400° avec de la chaux sodée, cet acide perd CO_2 et donne le β -méthylanthracène, ce qui attribue la position β au groupe CH_3 .

Combustion. — L'analyse donne pour ce produit :

	Théorie pour $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}_2$.	Trouvé.
C.....	81,36	80,88
H.....	5,08	5,18
O.....	13,56	13,94 par diff.

Sel de sodium $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}_2\text{Na}$, H_2O . — Le sel de sodium est une poudre cristalline, légère, jaune clair, peu soluble dans l'eau. Il a été séché à 100° et analysé en le décomposant par une quantité connue d'acide sulfurique, filtrant pour séparer l'acide organique, puis, dans la liqueur filtrée, en dosant l'excès de SO_3H_2 par une liqueur alcaline titrée. Pour assurer la décomposition du sel par l'acide sulfurique, il est bon de faire bouillir, pendant un certain temps, avec un réfrigérant ascendant.

J'ai trouvé ainsi qu'il y a 1^{at} de sodium dans $276^{\text{g}},36$ du sel de sodium.

	Poids mol. théoriques.	Trouvé.
$C^{16}H^{11}O^2Na$ anhydre.....	258 ^k	} 276 ^k , 36
$C^{16}H^{11}O^2Na, H^2O$	276	
$C^{16}H^{11}O^2Na, 2H^2O$	294	

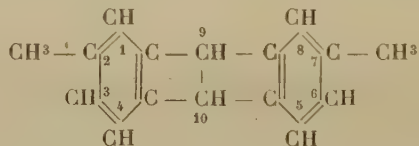
Le sel cristallise donc avec 1^{mol} d'eau qu'il conserve à 100°.

Les divers sels alcalins de cet acide sont peu solubles, comme celui de sodium. Ils donnent des solutions douées d'une belle fluorescence bleu violet.

DÉRIVÉS DU DIMÉTHYLANTHRACÈNE B.

Diméthylanthracène B.

Constitution à peu près certaine : 2,7-diméthylanthracène



Pour préparer ce carbure, dont j'avais obtenu la quinone à l'état de pureté, j'ai réduit celle-ci par le zinc et l'ammoniaque.

Pour cela j'ai introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 5^g de diméthylanthraquinone B, 30^g de poudre de zinc broyée avec la quinone, 250^g d'eau, puis, par fractions successives, 250^{cm}³ d'ammoniaque concentrée.

Le tout est chauffé doucement au bain-marie, en évitant l'ébullition, ou plutôt le départ du gaz ammoniac.

On agite fréquemment. Il se développe une coloration rouge sang qui disparaît progressivement et reparait par l'agitation. Au bout de 5 à 6 heures de chauffe, la masse ne semble plus se colorer sensiblement lorsqu'on l'agite ;

j'ajoute alors 5^g à 10^g de poudre de zinc et 50^{cm³} d'ammoniaque et je chauffe encore un temps égal; puis, le liquide paraissant maintenant incolore, je fais bouillir à feu nu, pendant 1 heure, pour achever de décomposer le diméthylidihydroanthranol qui peut rester. Ensuite je filtre à la trompe, je lave le résidu, je le sèche et l'épuise à chaud par du toluène.

En distillant celui-ci, et cristallisant la matière qu'il contenait dans un mélange d'alcool et de toluène, on obtient le carbure très pur, à peine coloré en jaune, avec des reflets un peu rougeâtres.

Ce carbure fond à 244°,5. Il présente dans les différents dissolvants une solubilité de même ordre que son isomère A, solubilité qui me paraît cependant un peu plus grande. Un des meilleurs dissolvants est le toluène bouillant.

Son oxydation fournit la même quinone, fusible à 236°,5, dont il était issu.

Sa composition, déduite de la combustion du corps, est bien celle d'un diméthylanthracène.

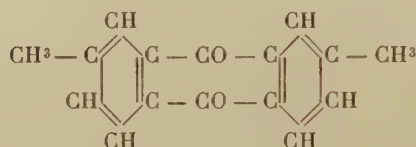
	Théorie pour C ¹⁶ H ¹⁴ .	Trouvé.
C	93,20	92,98
H	6,80	9,84

Je rappellerai que ce corps, mélangé avec une ou deux parties de son isomère A, fusible à 240°, donne un produit fusible à 225° environ. Le point de fusion du mélange est peu sensible, dans ces limites, aux variations de proportion. C'est la reconstitution, par synthèse, du mélange naturel de ces deux carbures qui fond à 225°.

Enfin, je terminerai en disant que la préparation du diméthylanthracène B, par réduction de sa quinone, donne un rendement voisin de 50 pour 100 et qui peut atteindre 60 pour 100 au plus si l'on prend soin d'ajouter

à la quinone d'une nouvelle opération les produits restés dissous dans la purification du carbure d'une opération précédente par les dissolvants. Ces produits retiennent du carbure et un peu de quinone inaltérée qui rentre en réaction et améliore le rendement.

Diméthylanthraquinone B.



J'ai décrit dans la première Partie le procédé de séparation de la diméthylanthraquinone B, qu'on obtient comme résidu peu soluble, lorsqu'on épuise par l'alcool le mélange de ce corps avec son isomère A. Je n'y reviendrai pas.

De plus, on peut obtenir cette quinone en oxydant par l'acide chromique, en solution acétique, le carbure précédent. Mais cela n'a pas de valeur pratique dans ce cas particulier, cela ne présente qu'un intérêt de contrôle. Au contraire, cette seconde méthode deviendrait le véritable mode de préparation de la quinone B si l'on partait du carbure qu'Anschütz obtint en distillant sur la poudre de zinc l'hydruide de tétraméthylanthracène dont j'ai parlé page 78. Je considère ce carbure comme étant le diméthylanthracène B; son oxydation doit fournir la quinone dont nous parlons.

Cette diméthylanthraquinone est un corps jaune bien moins soluble dans les dissolvants que son isomère A. Cette différence est particulièrement nette pour l'alcool froid ou bouillant, qui en dissout peu. C'est sur ce fait qu'est basée la séparation des deux isomères. Elle n'est que médiocrement soluble dans l'acide acétique, même

bouillant, mieux dans le toluène à chaud. Elle donne, dans ce dissolvant, des aiguilles jaune d'or, par refroidissement. Elle cristallise au contraire en aiguilles jaune clair plus fines, dans l'alcool ou l'acide acétique.

Je lui ai trouvé le point de fusion $236^{\circ},5$ et sa composition répond bien à celle d'une diméthylantraquinone, comme le montre la combustion.

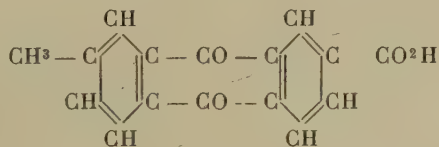
	Théorie pour $C^{16}H^{12}O^2$.	Trouvé.
	pour 100.	pour 100.
C.....	81,36	81,34
H.....	5,08	5,25
O.....	13,56	13,40 par diff.

Cette diméthylantraquinone peut être oxydée par une ébullition prolongée de sa solution acétique avec CrO^3 . On obtient ainsi d'abord un acide méthylantraquinone-carbonique, puis un acide anthraquinone-dicarbonique dont je vais parler maintenant.

Ces corps n'ont pas été décrits jusqu'à ce jour.

Acide méthylantraquinone-carbonique B.

Méthyl-2-antraquinone-méthylolique-7



L'oxydation de la diméthylantraquinone B est plus pénible que celle de son isomère A. J'attribue surtout ce fait à l'absence de groupes CH^3 en position α dans cette quinone. De plus, lorsqu'on veut ne produire qu'une oxydation ménagée, on est gêné par la faible solubilité du produit dans l'acide acétique qui ne permet pas d'agir en solution quinonique assez concentrée, tandis que d'autre

part on ne peut pas opérer avec des solutions trop pauvres en CrO^3 , sans que l'oxydation devienne d'une lenteur exagérée.

Malgré ces conditions désavantageuses on arrive cependant à faire prédominer, si l'on veut, l'acide monobasique sur l'acide bibasique qui peut se former en même temps, en prenant les précautions que je vais indiquer dans la préparation. J'ai de plus essayé l'oxydation de cette quinone par le mélange chromique à divers états de concentration. Celui-ci est resté inaltéré complètement après 7 heures d'ébullition; il me paraît inapte à provoquer cette oxydation et l'on doit recourir à CrO^3 en solution acétique. Je dois dire qu'ici l'oxydation de l'acide acétique par CrO^3 dont j'ai parlé précédemment se fait nettement sentir et qu'il y a lieu d'employer de l'acide déjà traité par CrO^3 ⁽¹⁾.

Préparation. — Pour n'oxyder qu'un groupe CH^3 de la diméthylanthraquinone B, je chauffe à l'ébullition plutôt qu'au bain-marie 500^g d'acide acétique cristallisable, purifié par CrO^3 ⁽¹⁾, avec 20^g de diméthylanthraquinone B, et j'y ajoute 15^g de CrO^3 en plusieurs fois (7^g + 4^g + 4^g).

La quantité de quinone introduite est presque triple de ce que peut dissoudre au début l'acide acétique, de façon que la solution en reste à chaque instant saturée.

Il faudrait près de 90 à 100 heures au bain-marie, au lieu de 10 à l'ébullition. On pourra mettre au début 7^g de CrO^3 , puis, quand la masse verdit, 4^g, et de même encore 4^g.

Lorsque la solution est devenue assez verte, on laisse refroidir et l'on essore les corps qui ont cristallisé. Les liqueurs mères sont distillées pour retirer la majeure partie de l'acide acétique, puis le résidu est précipité par un grand excès d'eau; on filtre de nouveau et l'on réunit le produit

(1) Voir p. 99, renvoi.

obtenu au précédent. Le tout sera alors épuisé par l'acide acétique bouillant, un grand nombre de fois, ce qui enlèvera la quinone inaltérée et l'acide monobasique et laissera comme résidu la majeure partie de l'acide bibasique. Les deux premiers corps cristalliseront par refroidissement de la solution acétique, entraînant un peu d'acide bibasique. Un traitement à l'ébullition par une solution de CO^3Na^2 enlèvera les acides ; on le ferait précéder, s'il y avait lieu, d'un traitement par SO^4H^2 à 15 pour 100, bouillant, si la couleur verte de la matière indiquait la présence du sel de chrome de l'acide cherché. Mais je ferai remarquer que l'oxydation de la quinone B donne beaucoup moins de sel de chrome que celle de la quinone A. On n'en trouve guère que dans la portion distillée et précipitée par l'eau.

Purification de l'acide. — La majeure partie de l'acide dicarboxylé a été éliminée dans l'épuisement par l'acide acétique; le reste le sera en cristallisant le sel de soude, en présence d'un excès de CO^3Na^2 , comme pour l'acide méthyl-6-anthraquinone-méthylotique-1. Mais, pour cette cristallisation, il faut dans ce cas évaporer la solution alcaline au bain-marie jusqu'à l'apparition de croûtes cristallines à la surface, saturer à peu près de carbonate de soude, puis laisser cristalliser par refroidissement. La cristallisation donne une masse grenue qu'on essore, qu'on lave au carbonate de soude plutôt qu'à l'eau et qu'on cristallise à plusieurs reprises en présence de carbonate de soude pour achever de le débarrasser de l'acide bibasique.

Si l'on veut le sel pur, on le cristallisera finalement dans l'eau, par évaporation au bain-marie jusqu'à un très faible volume en rejetant les eaux mères qui retiennent le carbonate de sodium.

La solution du sel exempt d'acide bibasique, traitée par HCl , donne un précipité gélatineux qui, digéré plu-

sieurs heures au bain-marie, se résout en une masse grumeleuse, facile à filtrer à la trompe, qu'on lave, qu'on sèche et qu'on cristallise enfin dans l'acide acétique bouillant, malgré sa très médiocre solubilité.

Propriétés de l'acide. — L'acide méthylantraquinone-carbonique B obtenu par précipitation de la solution de ses sels alcalins est un hydrate gélatineux. Il est insoluble dans l'eau. Sec, c'est un corps pulvérulent jaune, qui peut être obtenu cristallisé en très petites aiguilles jaunes, par refroidissement de sa solution acétique bouillante. Il est moins soluble dans ce dissolvant que son isomère A décrit précédemment. La même remarque est à faire pour la solution dans l'alcool, où il est peu soluble, tandis que ce dissolvant est très utilisable pour l'acide méthylantraquinone-carbonique A.

L'acide présente au bloc le point de fusion instantanée vers 329° (non corrigé; 340° avec correction). Seuls ses sels alcalins sont solubles.

Par oxydation, il fournit l'acide anthraquinone-dicarbonique B et par réduction au moyen de poudre de zinc et d'ammoniaque l'acide méthylantracène-carbonique B.

Combustion de l'acide. — La combustion donne le résultat suivant :

	Théorie pour $C^{16}H^{10}O^4$.	Trouvé.
	pour 100	pour 100
C.....	72,18	72,02
H.....	3,76	3,90
O.....	24,06	24,08 par diff.

Sel de sodium $C^{16}H^9O^4Na, H^2O$. — Ayant obtenu pur le sel de sodium, comme je l'ai indiqué, sous forme d'une poudre jaune, j'ai recherché sa composition, après l'avoir séché à 110° . Pour cela j'ai décomposé un poids connu du sel, en solution, par une quantité d'acide sulfurique donnée; j'ai ensuite séparé par filtration l'acide organique insoluble, et j'ai déterminé par une liqueur alcal-

line titrée l'acide sulfurique restant. D'après le résultat, j'ai calculé la proportion de sel anhydre dans l'échantillon.

	Trouvé (sel anhydre pour 100).
Premier échantillon.....	93,80
Deuxième » 	94,28
Moyenne.....	94,04

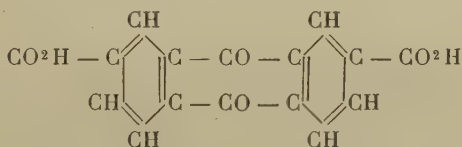
Le sel n'est donc pas anhydre, il contient de l'eau de cristallisation.

La formule $C^{16}H^9O^4Na + H^2O$ exige 94,12 p. 100 de sel anhydre
 » $C^{16}H^9O^4Na + 2H^2O$ » 88,80 »

La première formule correspond donc très exactement au résultat de l'analyse.

Acide anthraquinone-dicarbonique B.

Cet acide est l'anthraquinone-diméthylolique 2.7



Préparation. — Pour l'obtenir j'oxyde complètement au moyen d'un excès d'acide chromique soit la diméthylanthraquinone B, soit l'acide précédent méthylantraquinone-carbonique B. Mais de préférence encore à ces deux corps j'emploie, pour le préparer, les résidus de l'opération précédente.

Dans la préparation de l'acide monobasique, j'ai indiqué qu'on isole une certaine quantité d'acide bibasique qui peut être encore impur et qui, malgré l'épuisement par l'acide acétique bouillant, peut retenir de l'acide monoba-

sique. De plus, en cristallisant le sel de soude de l'acide monobasique, les liqueurs mères retiennent un mélange des sels de sodium des deux acides mono- et bibasiques. En traitant ces sels de soude par HCl , j'en précipite les acides, je lesessore, je les fais sécher et je les mélange avec l'acide bibasique impur dont je viens de parler. L'ensemble, mélange des deux acides, sera oxydé à fond par un excès d'acide chromique, en solution acétique, à l'ébullition.

L'oxydation dure longtemps; on chasse ensuite la majeure partie de l'acide acétique par distillation, on laisse refroidir, onessore pour séparer l'acide bibasique obtenu. Il retient, en général, peu de chrome. Pourtant, si la couleur verte en indique la présence, il faudra faire bouillir le produit avec une solution à 15 pour 100 d'acide sulfurique, pendant 1 ou 2 heures. On le dissoudra ensuite dans le carbonate de soude, en solution étendue, à l'ébullition, puis on évaporera au bain-marie à sec; enfin, en reprenant par très peu d'eau, on pourra dissoudre l'excès de carbonate de soude et avoir le sel de l'acide bibasique qu'on cristallisera de nouveau en évaporant sa solution aqueuse au bain-marie.

Pour obtenir l'acide, on dissoudra le sel et précipitera l'acide par HCl . Il se présente à l'état d'hydrate gélatineux comme l'acide monobasique. Comme lui il perd cet aspect, en le maintenant au contact de la liqueur acide où il a pris naissance, pendant quelques heures au bain-marie. Il suffit alors de le filtrer, de le laver avec soin sur le filtre à l'eau distillée et de le faire sécher; puis, si l'on craint que quelque parcelle d'acide monobasique ait échappé à l'oxydation, on le fera bouillir avec de l'acide acétique pour enlever ce dernier. Mais un seul traitement, dans ce cas, ne serait pas suffisant; il faudrait ensuite le redissoudre dans le carbonate de soude, le précipiter de nouveau, le sécher et l'épuiser encore par

l'acide acétique bouillant et recommencer ces traitements jusqu'à ce que la combustion indique la pureté du corps.

Propriétés. — La préparation à l'état tout à fait pur de ce corps est rendue pénible par le fait de sa solubilité extrêmement faible. Dans l'acide acétique bouillant, il est si peu soluble, qu'on ne peut s'en servir pour le faire cristalliser; c'est encore pis avec les autres dissolvants.

D'autre part, l'acide monobasique qui peut le souiller est lui-même assez peu soluble dans l'acide acétique, de sorte qu'il ne s'élimine guère qu'à la surface des fragments; c'est pour cela qu'il est bon, à plusieurs reprises, de redissoudre le résidu dans une solution alcaline et de le reprécipiter.

Cet acide, projeté sur une lame métallique ou sur un bloc porté à une température assez élevée, est capable de subir la fusion instantanée. Seulement cela a lieu au-dessus de 460°, en dehors des limites ordinaires des thermomètres sous pression; on ne peut donc se servir de son point de fusion pour contrôler son degré de pureté, et l'on en est réduit aux résultats de la combustion.

Ses sels alcalins sont seuls solubles; ce sont des produits jaunes, comme l'acide lui-même, qui est une poudre d'un joli jaune clair. Avec les sels alcalins on constate la bibasité de cet acide, qui peut donner des sels acides et des sels neutres, les premiers d'un jaune plus clair, les seconds plus rougeâtres.

Un excès d'alcali ajouté aux sels donne une teinte rouge pour cet acide comme pour l'acide monobasique et les acides dérivés de la diméthylanthraquinone A. Cette teinte rouge est bien plus sensible avec les solutions chaudes et concentrées. Elle s'atténue par le refroidissement et augmente avec l'excès d'alcali.

Je rappellerai que cet acide, fondu avec de la potasse et maintenu pendant un temps très long (5 à 6 jours) à la

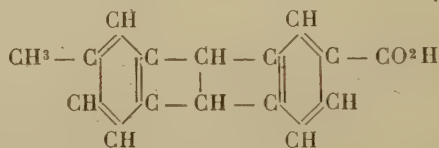
température de 255°, se scinde en acides méta et paraphtaliques, sans acide ortho.

Combustion. — Elle donne le résultat suivant :

	Théorie pour $C^{16}H^8O^6$.	Trouvé.
	pour 100	pour 100
C.....	64,86	64,61
H.....	2,70	2,85
O.....	32,44	32,54 par diff.

Acide méthylantracène-carbonique B.

Cet acide est le méthyl-2-anthracène-méthyloloïque-7.



On prépare ce corps en réduisant par la poudre de zinc et l'ammoniaque l'acide méthyl-2-anthraquinone-méthyloloïque-7.

Pour cela on introduit dans un ballon 4^g d'acide méthylantracène-carbonique, 300^{cm³} d'eau, puis ensuite seulement 300^{cm³} d'ammoniaque (ne pas la mettre pure sur l'acide), enfin 30^g de poudre de zinc quand l'acide est dissous.

La dissolution est notablement plus facile que dans la préparation de l'acide isomère méthylantracène-carbonique A. Lorsqu'on met l'ammoniaque pure sur l'acide méthylantracène-carbonique, celui-ci prend une couleur verte intense qui ne se produit pas quand l'ammoniaque est étendue d'eau. Quant à la marche de l'opération, elle est la même que pour l'obtention de l'acide isomère A, et nécessite une quinzaine d'heures de chauffe assez modérée pour éviter le départ de AzH^3 , en agitant de

temps à autre. Quand la coloration rouge sang produite au début par l'addition du zinc, puis progressivement disparue, ne réapparaît plus lorsqu'on agite, l'opération est terminée. On fait bouillir 1 heure, puis on dissout le zinc et l'oxyde de zinc par un fort excès de HCl à l'ébullition, qui décompose en même temps le sel de zinc formé. Enfin le produit essoré et lavé est dissous dans beaucoup d'eau ammoniacale à l'ébullition. Après filtration, et s'il y a lieu concentration, la solution donne, par refroidissement, des cristaux du sel d'ammonium peu soluble à froid. C'est là une première et bonne purification. En redissolvant ce sel dans de l'eau ammoniacale et ajoutant un acide, HCl par exemple, l'acide organique insoluble se précipite. On le laisse digérer au bain-marie pour le rassembler, puis on l'essore, on le lave, on le sèche et on le cristallise dans l'acide acétique, d'où il donne de très belles paillettes nacrées d'un jaune d'or, comme l'isomère A cristallisé dans l'alcool, mais plus belles encore. On peut aussi le cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — L'acide méthylantracène-carbonique B est un corps qui se présente en belles paillettes micacées jaunes et brillantes comme l'or. Il est peu soluble dans l'alcool, qui cependant se prête à le faire cristalliser; il l'est davantage dans l'acide acétique bouillant. Cet acide présente la fusion instantanée vers 336° (non corrigé; la correction donne 347°).

Ses sels alcalins sont solubles, mais assez peu.

Le sel d'ammonium séché à 100° a été soumis à l'analyse comme les divers sels précédemment décrits; en le décomposant par une quantité connue d'acide sulfurique titré et dosant ensuite l'excès d'acide par une liqueur alcaline. Le résultat fut peu net; la quantité d'ammoniaque ainsi trouvée paraît n'être qu'une molécule environ pour deux d'acide. Le sel normal paraît donc s'être dissocié et avoir perdu du gaz ammoniac. La couleur du sel sec est

d'un jaune vif rappelant celle de l'acide, et, lorsqu'on veut le dissoudre dans l'eau, il reste toujours une grande portion insoluble, à moins qu'on n'y ajoute de l'ammoniaque, ce qui vient confirmer l'hypothèse d'une dissociation partielle.

L'acide méthylantracène-carbonique B chauffé avec de la chaux sodée vers 400° perd CO_2 et donne le β -méthylantracène, comme on l'a vu dans l'étude de la constitution du diméthylantracène B.

Combustion. — L'analyse du produit donne :

	Théorie pour $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}_2$.	Trouvé.
	pour 100	pour 100
C.....	81,36	80,97
H.....	5,08	5,21
O.....	13,56	13,82 par diff.

CARBURE C.

Purification. — J'ai indiqué dans la première Partie de ce travail, en parlant de l'action de CH_2Cl_2 sur le toluène (voir p. 9), l'obtention d'un corps extrêmement soluble dans le toluène, dont on isole péniblement une petite quantité, dans les produits de cette réaction qui passent à la distillation à très haute température. Le produit brut essoré sur plaque poreuse, puis cristallisé dans l'alcool, fond vers 78°-80°. Mais il retient encore une trace des diméthylantracènes A et B, ainsi que de β -méthylantracène.

Pour achever sa purification, je l'ai soumis à des sublimations fractionnées dans le vide, alternées avec des cristallisations dans l'alcool. J'ai ainsi amené son point de fusion à la température de 86°.

Nature du carbure C. — L'analyse lui assigne la composition d'un diméthylantracène.

Nombres trouvés dans deux combustions :

	I.	II.
C	93,06	93,02
H	6,94	6,99

Nombres théoriques :

	1°	2°	3°	4°
	Pour diméthyl- anthracène.	P ^r hydrure de diméthyl- anthracène.	P ^r hydrure de monométhyl- anthracène.	Pour ditolyl- méthane.
C.....	93,20	93,31	92,79	91,84
H.....	6,80	7,69	7,21	8,16

On voit que, parmi les diverses formules précédentes, seule celle d'un diméthylanthracène convient bien. J'en ai essayé d'autres encore qui s'éloignent davantage des résultats de l'analyse. Cependant les propriétés physiques du carbure C, son aspect, son extrême solubilité dans tous les solvants organiques, son point de fusion très bas semblaient éloigner ce corps du groupe des carbures anthracéniques. On trouve pourtant décrit un corps, le β -diméthylanthracène de Louise (¹), doté par ce chimiste de la constitution 1.3, qui présente avec mon carbure C une grande analogie. Il fond à 71° et se remarque par sa très grande solubilité dans les dissolvants; pourtant il en diffère par son point de fusion plus bas de 25° et par le point de fusion de la quinone qu'il fournit par oxydation. Ce point est 157°-158° au lieu de 130° pour celle dérivée du carbure C. On a contesté, pour le carbure de Louise, sa nature de diméthylanthracène. Birukoff (²) veut y voir l'hydrure de ce carbure, tandis que le diméthylanthracène lui-même serait un autre corps obtenu par Gresly (³) qui le donna également comme étant le 1.3-diméthylanthracène. Cette

(¹) LOUISE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VI, p. 187.

(²) BIRUKOFF, *Ann.*, t. CCXL, p. 288.

(³) GRESLY, *Ann.*, t. CCXXXIV, p. 238.

discussion relative au produit de Louise me montra la nécessité de rechercher, avec plus de certitude, si l'on n'avait pas affaire, avec mon carbure C, à un hydrure.

Pour le déterminer avec plus de précision, je m'adressai à l'oxydation par CrO^3 en solution acétique. Je constatai d'abord que le carbure C s'oxyde en deux phases fort distinctes comme les diméthylanthracènes : la première, très facile, s'effectue presque instantanément à une douce chaleur et donne un corps qui présente l'aspect et les propriétés d'une diméthylanthraquinone ; la seconde, au contraire, assez pénible, ne s'effectue que très lentement après la première phase, et donne un acide comme ceux dérivés des diméthylanthraquinonès. On peut très facilement séparer les deux phases et s'arrêter avant que la seconde soit appréciable, puis doser l'acide chromique utilisé par un poids connu de carbure.

Si celui-ci se comporte comme un diméthylanthracène, il faudra 200^g, soit 2^{mol} CrO^3 pour 206^g de carbure C. 206^g représentent 1^{mol} de diméthylanthracène.

Si au contraire il agit comme un dihydrure de diméthylanthracène, il faudra 267^g, soit $\frac{8}{3}$ mol. de CrO^3 pour 208^g de carbure C. 208^g font 1^{mol} d'hydrure de diméthylanthracène.

J'ai trouvé expérimentalement que

$$200^g = 2^{\text{mol}} \text{ de } \text{CrO}^3 \quad \text{oxydent} \quad 208^g, 5 \text{ de carbure C.}$$

Celui-ci se comporte donc comme un diméthylanthracène et ne peut être un hydrure de diméthyl- ni même de monométhylanthracène. Dans ce dernier cas il faudrait 267^g de CrO^3 pour 194^g de carbure C.

Dosage du CrO^3 utilisé pour l'oxydation. — Pour effectuer le dosage précédent, j'ai chauffé au bain-marie la solution acétique d'un poids déterminé du carbure C, puis j'y ai fait tomber un volume connu d'une solution acétique de CrO^3 dont, par un dosage spécial, j'ai déter-

miné le titre. Ce dosage particulier est basé sur les mêmes principes que celui que je vais décrire, je ne m'y arrêterai pas.

Les premières gouttes de CrO^3 , en tombant dans la solution chaude du carbure, l'oxydant aussitôt et le produit devient vert immédiatement. Il en est de même à chaque addition, tant qu'il reste du carbure à oxyder ; aussitôt celui-ci disparu, la teinte verte s'altère pour faire place à celle que donne un excès de CrO^3 . Celui-ci ne disparaîtrait qu'au bout d'un temps très long, par oxydation de la quinone formée. On s'arrête alors, on traite par un grand excès d'eau qui précipite la quinone. On la filtre, on la lave, on réunit les liqueurs filtrées et les eaux de lavage, on étend le tout de beaucoup d'eau pour n'être pas gêné par la coloration verte de la liqueur et l'on dose l'acide chromique restant.

Pour cela on ajoute à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique et un excès d'iodure de potassium. Il se produit d'abord du chlore, celui-ci déplace de l'iode en quantité proportionnelle à celle de CrO^3 . On dose cet iode par l'hyposulfite de soude en présence d'empois d'amidon. Ce dosage est commode, rapide et précis ; je l'emploie toujours pour titrer un acide chromique avant de faire des oxydations délicates. Il n'y a qu'une précaution à prendre : diluer assez les liqueurs pour que la teinte verte du chlorure de chrome qui se produit ne gêne pas la vision de la teinte bleue de l'empois d'amidon coloré par l'iode.

Propriétés et dérivés. — Ce corps, qui répond à la formule d'un diméthylanthracène, s'éloigne des propriétés physiques habituelles des carbures anthracéniques. C'est un corps blanc verdâtre quand il est très pur et vient d'être cristallisé, mais qui jaunit assez rapidement à la lumière. Il ne présente pas l'aspect de paillettes micacées, qu'ont généralement ces carbures, et fond à 86° au lieu des points de fusion voisins de 200° auxquels on est habitué. Je ne con-

mais que le β -diméthylantracène de Louise qui présente les mêmes particularités et qui se distingue aussi, comme lui, par sa grande solubilité dans les dissolvants, au lieu des solubilités médiocres ou faibles habituelles à ces carbures.

Sa solubilité dans le toluène est si grande, que quelques gouttes de ce liquide le font tomber en déliquescence; on ne peut s'en servir pour le cristalliser. L'alcool, au contraire, le dissout bien à chaud, beaucoup moins à froid; c'est son dissolvant le plus avantageux, il y cristallise très bien.

L'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme, le sulfure de carbone le dissolvent abondamment.

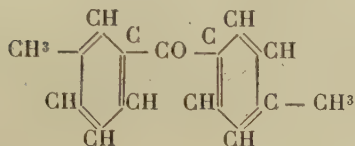
La *quinone*, qu'on obtient par oxydation chromique répond bien à la formule d'une diméthylanthraquinone. La combustion a donné les chiffres suivants :

	Théorie.	Trouvé.
C.....	81,36	81,18
H.....	5,08	5,36
O.....	13,56	13,46 par diff.

Ce corps cristallise très bien dans l'alcool, en aiguilles jaunes, sublimables, comme le sont les anthraquinones. Il donne comme elles une coloration rouge sang par les alcalis et la poudre de zinc et fond à 130° . Sa solution alcoolique, exposée à la lumière, s'altère assez vite en jaunissant fortement.

L'*acide* que fournit péniblement l'oxydation ultérieure de la quinone n'a pu jusqu'ici être étudié fructueusement, faute de matière première. Y a-t-il un ou plusieurs acides, mono- et bibasiques? Je ne puis répondre et n'en parle que pour mémoire en disant que divers échantillons fondaient vers 280° (pt. de fus. instant., non corr.).

MÉTAPARADITOLYLÉTONE.



J'emprunte ce qui suit à un travail effectué avec M. Lombard.

J'ai précédemment exposé la façon dont on obtient cette cétone (*voir* 2^e Partie, p. 70). Il ne me reste à parler que de ses propriétés et de quelques dérivés.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé en jolies aiguilles fusibles à 70°, 5. L'alcool convient le mieux pour faire cristalliser cette cétone; elle y est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

Elle est moyennement soluble dans l'éther de pétrole, d'où elle cristallise bien par évaporation spontanée. Elle est soluble dans l'acide acétique, et très soluble dans l'éther, dont l'évaporation la laisse en surfusion très longtemps. Très soluble également dans le benzène et dans le sulfure de carbone, elle l'est extraordinairement dans le chloroforme dont les vapeurs seules suffisent à la faire tomber en déliquescence, si l'on vient par exemple à déboucher un flacon de ce corps au-dessus d'un verre de montre contenant des cristaux de la cétone.

Combustion. — L'analyse donne les chiffres suivants :

	Théorie.	Trouvé.
C.....	85,71	85,59
H.....	6,67	6,80
O.....	7,62	7,61 par diff.

Oxime. — Cette cétone, traitée par la méthode de Crismer, a fourni une oxime. Pour l'obtenir on chauffe

5 ou 6 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant un mélange de 3^g de ZnO , 100^{cm³} d'alcool, 1^g de cétone et 6^g de chlorhydrate d'hydroxylamine.

On filtre chaud et l'on ajoute de la potasse jusqu'à réaction alcaline, puis on sature par CO_2 pour précipiter le zinc dont le carbonate sera filtré et lavé avec un peu d'alcool. Celui-ci, joint à la liqueur, sera chassé par distillation, et l'on ajoutera de la potasse en solution étendue, en chauffant pour amener l'oxime à se dissoudre, tandis que restera la portion inaltérée de la cétone. Celle-ci sera éliminée par filtration; tandis que la liqueur, acidulée par l'acide acétique, laissera précipiter l'oxime, d'abord sous forme d'un trouble laiteux qui se résoudra ensuite en cristaux.

A l'état brut ceux-ci fondent à 117°, purs à 128°-129°. Pour purifier l'oxime, il faudra la dissoudre à chaud dans l'alcool à 60° qu'on laissera refroidir, puis s'évaporer lentement; la troisième cristallisation donne l'oxime pure. Celle-ci est assez soluble dans l'alcool fort, moins dans l'alcool à 60° qui convient mieux pour sa purification. Tous deux la laissent cristalliser en aiguilles par évaporation.

Semicarbazone. — Elle a été obtenue par la méthode de MM. Bouvault et Locquin au moyen de la semicarbazide libre. On fait réagir 1^g de cétone et 0^g,7 de semicarbazide avec assez d'alcool pour dissoudre le tout. La quantité de semicarbazide est presque double de la quantité théorique, et encore, en chauffant pendant une dizaine d'heures, au réfrigérant ascendant, la combinaison n'est pas intégrale.

On chasse l'alcool, on ajoute à froid un peu d'acide chlorhydrique étendu pour retenir en solution l'excès de semicarbazide, et l'on traite par l'eau qui précipite la semicarbazone mélangée de cétone. Le précipité, repris par l'alcool, puis évaporé à sec, est épuisé par la ligroïne qui enlève la cétone. Le résidu jaunâtre traité par l'alcool

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

De l'ensemble de ce travail se dégagent deux ordres de faits bien différents. Son intérêt principal est d'apporter un peu de lumière dans le Chapitre jusqu'ici très obscur des diméthylanthracènes. Le nombre de ces carbures sans constitution connue, sans identifications certaines, ou même regardés comme différents et dans tous les cas disparates et épars, se trouve réduit notablement. Sept d'entre eux sont ramenés à un même type, mélange de deux isomères dont j'ai donné le mode de séparation et dont j'ai étudié la constitution. J'ai pu identifier l'un d'eux, B, avec un carbure déjà décrit et différencier avec certitude l'autre, A, d'un corps qui présente des points de ressemblance. Un nouveau diméthylanthracène de constitution encore inconnue, le carbure C, a aussi été décrit. Enfin, j'ai étudié les principaux dérivés de ces corps ainsi qu'une cétoné nouvelle, la méta-paraditolylcétone.

A un autre point de vue moins important ce travail me paraît présenter quelques résultats nouveaux, qui ne me semblent pas dénués d'un certain intérêt d'ordre théorique aussi bien que pratique, sur le mécanisme des réactions secondaires si complexes du chlorure d'aluminium. Dans le courant de ce travail, je fus amené à envisager l'hypothèse que dans l'action de AlCl_3 sur un carbure à chaîne latérale, le toluène par exemple, le phénomène connu du transport des chaînons CH_3 se fait par production secondaire d'un dérivé halogéné qui réagit sur le toluène, d'où formation de benzène d'abord, de xylène ensuite :



En cherchant à expliquer certains cas de production de

diméthylanthracène, cette hypothèse, par une extension naturelle, m'a conduit à la suivante : Si l'on fait agir un dérivé halogéné aromatique $R - CH^2Cl$ en présence de $AlCl^3$, il devra se produire du chlorure de méthylène, et avec $R - CHCl^2$ du chloroforme :



ou



L'étude des réactions V, VI et VII, exposée dans la première Partie, a pleinement justifié ces vues et par conséquent apporte une confirmation intéressante de l'hypothèse première exprimée par l'équation (a). Comme intérêt pratique, cela m'a permis d'expliquer dans certains cas, puis de prévoir et de réaliser ensuite dans d'autres la formation en particulier de carbures anthracéniques, auxquels peuvent donner naissance CH^2Cl^2 en $CHCl^3$ dans les conditions de l'expérience.

Enfin, j'ai eu l'occasion de reconnaître dans la réaction IV que les dérivés halogénés produits par l'action de $AlCl^3$, sur les chaînes latérales des carbures aromatiques, peuvent être attaqués partiellement eux-mêmes par ce corps avant de rentrer en combinaison. Ainsi, dans l'ébullition du toluène avec $AlCl^3$, j'ai montré que CH^3Cl , d'abord produit, doit pour une faible part se transformer en CH^2Cl^2 , ce qui m'a amené à prévoir la formation de carbures saturés gazeux que j'ai cherchés et découverts dans les produits de la réaction. C'est la première fois, à ma connaissance, que semblable fait a été constaté dans l'action de $AlCl^3$ sur un carbure aromatique.

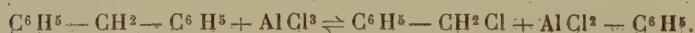
Ainsi, outre les résultats relatifs aux diméthylanthracènes A et B qui constituent le véritable objet de ce travail, je fus amené incidemment à édifier la théorie des réactions secondaires du chlorure d'aluminium contenue dans les

équations précédentes. Je n'insisterais pas sur ce sujet qui a sa place ailleurs si un fait récent n'était venu lui donner un certain regain d'actualité. Dans une Note parue aux *Comptes rendus* (t. CXLVI, p. 341) : *Sur le déplacement réciproque des groupements hydrocarbonés dans la réaction de Friedel et Crafts*, H. Duval annonce que dans l'action de $\text{CH}_3 - \text{COCl}$ et de AlCl_3 sur le diphénylméthane, il a obtenu une petite quantité d'un produit indéterminé et une quantité importante d'acétophénone, outre le produit principal composé d'acétyl- et diacétyl-diphénylméthanes.

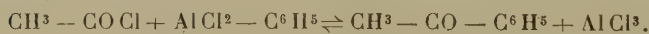
L'auteur voit dans la production d'acétophénone le résultat d'un *déplacement du groupe* $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2$ *par le groupe* $\text{CH}_3 - \text{CO}$ *sous l'influence de* AlCl_3 , et il se propose de rechercher si le fait est général.

La théorie précédente explique très bien toutes les particularités de l'expérience de H. Duval et permet de prévoir la nature des produits formés ainsi que la généralité du fait. Ce n'est qu'un cas particulier nouveau et intéressant de ce qu'exprime l'équation (a), base de cette théorie qui trouve là, à mes yeux, une confirmation.

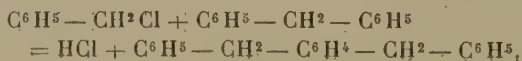
Par une réaction analogue à celle de l'équation (a), AlCl_3 agissant sur le diphénylméthane doit normalement détacher des groupes $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2$ à l'état de chlorure de benzyle :



Il se forme en même temps le dérivé organométallique du benzène qui doit à son tour agir sur $\text{CH}_3 - \text{COCl}$ en donnant l'acétophénone :



Quant au chlorure de benzyle, il doit se combiner au diphénylméthane en donnant des benzyldiphénylméthanes :



Lé ou les corps formés ont dû rester dans le produit non déterminé décrit par H. Duval, où l'on pourrait encore s'attendre à trouver, en quantité très faible sans doute et peut-être presque impossible à déceler, les produits de l'attaque directe de $C^6H^5-CH_2Cl$ par $AlCl_3$, particulièrement l'anthracène (1).

Si j'ai cité et discuté cet exemple, c'est pour montrer la nature et la portée des résultats accessoires recueillis dans cette étude. Cela fera d'ailleurs l'objet d'autres travaux.

(1) Voir réaction VII.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 juillet 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 juillet 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

ÉTUDE SUR UN SYSTÈME D'UNITÉS MÉCANIQUES C.G.S. PRATIQUES.

I. — SYSTÈMES MÉTRIQUE ET C.G.S. UNITÉS MÉCANIQUES.

Les unités mécaniques industrielles sont actuellement celles qu'a définies le Congrès de Mécanique de 1889, qui décréta : « Pour tous ceux qui acceptent le système métrique les unités sont les suivantes :

» *La force* a pour unité le kilogramme défini par le Comité international des Poids et Mesures.

» *Le travail* a pour unité le kilogrammètre.

» *La puissance* a deux unités distinctes au gré de chacun, le cheval de 75^{kgm} par seconde et le poncelet de 100^{kgm} par seconde. »

Ces unités, qui, lorsqu'on les créa, se réclamaient du système métrique, ne sont plus aujourd'hui en harmonie avec lui, car il a subi une évolution.

Ainsi que l'a fait ressortir une Communication de M. Guillaume à la Société internationale des Électriciens en janvier 1909, on aurait à tort attribué, dans le courant du siècle dernier, aux fondateurs du système métrique l'intention de créer une unité de force, en créant le kilo-

gramme étalon, tandis qu'ils avaient en vue une unité de masse. Ce n'est que plus tard, lorsque, le langage scientifique devenant plus précis, on établit nettement la différence entre le poids et la masse, que les physiciens eurent le tort de considérer le kilogramme comme un poids. Il dévia ainsi de sa destination première.

Si l'on consulte le compte rendu de la troisième séance de la troisième Conférence générale des Poids et Mesures en 1901, on y trouve, dans une remarque de M. Marek, que le Comité international des Poids et Mesures définit vers 1880 le kilogramme étalon comme unité de poids et qu'il révit avec raison sur cette décision en 1887, en en faisant l'unité de masse. C'est évidemment la décision prise vers 1880 que vise le texte formulé par le Congrès de Mécanique et cité plus haut.

Aujourd'hui cette question est complètement tranchée, car la troisième Conférence générale, après débat, dans ses troisième et quatrième séances (18 et 22 octobre 1901), décida que le kilogramme étalon est une unité de masse. Seulement ici se place un fait important : après observation de M. Marek, la Conférence se refusa à adopter, une proposition du Comité international tendant à créer une unité secondaire de force, qui devait être le poids du kilogramme. Elle se contenta, dans la quatrième séance, de définir « le poids d'un corps comme une grandeur de la même nature qu'une force » et en particulier « le poids normal d'un corps, comme le produit de sa masse, par l'accélération normale de la pesanteur ». Enfin l'accélération normale fut choisie, pour le Service international des Poids et Mesures, $g = 980,665 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$. Ce nombre est celui qui résulte des expériences de M. Desforges, calculé pour la latitude de 45° et le niveau de la mer.

Ces décisions font disparaître l'opposition qu'on a alléguée entre le système métrique et le système C. G. S. qui devient une modalité du premier. Mais elles créent une

situation très particulière au système d'unités des mécaniciens. Son unité fondamentale, le kilogramme-force, n'ayant pas été reconnue par la troisième Conférence des Poids et Mesures, comme unité métrique secondaire de force, ce système se détache du système métrique. Il ne se rattache pas davantage au système C.G.S., puisque cette unité de force n'est pas un multiple de la dyne par une puissance de 10. Pourtant il reste légal.

Ce système, à côté d'avantages pratiques précieux, présente de graves inconvénients théoriques, parce qu'il n'est pas une modalité du système C.G.S. En particulier, il oblige à exprimer une même puissance mécanique en chevaux, ou même en poncelets, par un nombre différent de celui qui l'exprime, sous forme d'énergie électrique, en kilowatts. Il serait très désirable, au contraire, que l'unité des électriciens fût équivalente à celle des mécaniciens. Pour cette raison tout spécialement, ce système, sous sa forme actuelle, ne saurait être celui de l'avenir; il faut le réformer. La tendance actuelle des théoriciens est de le remplacer peu à peu par des unités C.G.S. M. Guillaume propose dans ce but de définir par un article de loi la mégadyne comme unité légale fondamentale de force. Ce serait la force qui, appliquée à la masse du kilogramme, lui imprimerait une accélération de $10 \frac{m}{sec^2}$. On tolérerait à côté l'usage du kilogramme-force, en attendant qu'il tombât en désuétude. Je crois qu'on arriverait bien plus facilement au but par une autre voie. Au lieu de heurter de front les habitudes reçues par la suppression des anciennes unités mécaniques et leur remplacement par d'autres très différentes d'apparence ainsi que de noms, il serait possible, au lieu d'une révolution complète, de provoquer une simple évolution de ce système de mesures. On pourrait le conserver dans son entier, principes, définitions et noms des unités, et n'en modifier que la valeur absolue, jusqu'à en faire des unités C.G.S., et cela par un artifice fort

simple, par un choix judicieux d'une valeur normale pour la gravité.

II. — CHOIX D'UNE VALEUR NORMALE DE LA GRAVITÉ.

A partir de l'époque où l'on a distingué avec soin le poids de la masse, on s'est préoccupé de définir avec soin les conditions de pesée du kilogramme étalon qui doivent fournir l'unité de poids ou de force d'où dérive le kilogrammètre. On a ainsi institué une valeur officielle de la gravité. Ce fut d'abord la valeur de g trouvée pour Paris qu'on adopta successivement égale à $980,88 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$, puis $980,94$ et $980,99$ depuis les expériences de M. Desforges. Les mécaniciens prennent 981 . Depuis 1901, le Bureau des Poids et Mesures prend, sous le nom de *valeur normale* $g_{45} = 980,665 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$, nombre qui a été sanctionné par la législation hongroise.

Ces nombres ont l'inconvénient d'être sujets à des retouches successives, à mesure que se perfectionnent les méthodes de détermination de g . Ils introduisent dans les calculs des facteurs peu simples, encombrants, qu'on retrouve partout et qui ne peuvent cadrer avec le système C. G. S. C'est ainsi que pour les mécaniciens

$$1 \text{ gr. force} = 1 \text{ gr. masse} \times 981 = 981 \text{ dynes}$$

d'où la relation suivante entre le kilogrammètre, le joule et l'erg :

$$1 \text{ kg. mètre} = 0,981.10 \text{ joules} = 0,981.10^8 \text{ ergs}$$

La différence d'environ 2 pour 100 qui existe entre 0,981 et 1 montre la quantité pratiquement insignifiante dont il faudrait modifier les unités actuelles des mécaniciens pour en faire des unités C. G. S. Pour y arriver il suffirait, au lieu de g_{Paris} ou g_{45} , qu'un Congrès de mécaniciens adoptât pour valeur normale de la gravité $G = 10 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}$.

Par cet artifice le kilogramme-force normal, ainsi défini, n'est autre chose que la mégadyne, le kilogrammètre normal est l'hectomégerg, et 100 kilogrammètres normaux par seconde ou le poncélet normal représentent le myriamégerg par seconde équivalent au kilowatt.

La valeur normale de la gravité $G = 10$ serait une quantité purement théorique, destinée à fixer l'unité de force. On créerait ainsi un excellent système pratique C.G.S. d'unités mécaniques, qui fait défaut actuellement. Son unité de force pourrait être définie comme étant la *mégadyne représentée pour les besoins de la pratique par le poids normal du kilogramme*. Ce serait le poids de cette masse pesée au lieu où $G = 10$, qu'on pourrait appeler *lieu normal de pesée*.

Je montrerai plus loin que ce lieu qui n'existe pas à la surface du sol se rencontre à l'intérieur et qu'on peut l'assimiler à l'ensemble des surfaces de deux ellipsoïdes de révolution concentriques à la Terre et situés à des profondeurs différentes dont j'indiquerai le calcul.

Outre cette valeur normale, théorique, $G = 10$, on aurait intérêt à choisir une valeur pratique, destinée à représenter légalement g à la surface du sol. On pourrait, au lieu de g_{Paris} ou de g_{45° , adopter $g = 9,80 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}$, nombre qui constitue une valeur moyenne très satisfaisante et qui aurait de plus l'avantage de présenter un rapport assez simple avec la valeur normale de la gravité. Il en diffère exactement de 2 pour 100, ce qui est commode à introduire dans les calculs. Ce nombre trouverait son emploi par exemple pour fixer la puissance marchande d'un moteur hydraulique, tandis que le premier, $G = 10$, définit les unités mesurant cette puissance. Enfin, il va sans dire que pour des déterminations physiques, vraies pour un point particulier du globe, c'est la valeur de g en ce point qui devrait intervenir, au lieu de la valeur pratique. On aurait donc à considérer, suivant la nature

des questions, soit le poids normal d'un corps ($G = 10$), soit son poids pratique ou légal ($g = 9,80$), soit enfin son poids vrai pour une valeur déterminée de g .

Le choix d'un lieu normal de pesée défini par $G = 10$, que chaque observateur, opérant en un lieu quelconque, pourra rencontrer sous lui, à une profondeur convenable, est bien aussi logique que Paris ou que la latitude 45° . Il se recommande même par de meilleures raisons. Outre l'avantage de faire des unités des mécaniciens, actuellement médiocres sinon mauvaises, un système C. G. S. très parfait, et de réaliser cette réforme sans rien changer aux habitudes acquises, sans changement de noms ni presque de valeur absolue des unités, cette conception présenterait encore un autre intérêt pour les physiciens. Ils trouveraient dans ce lieu normal de pesée un terme de comparaison, pour les questions de poids, très commode par son facteur $G = 10$, qui définirait, pour les pesées, des conditions normales, comme la température 0° et la pression 760^{mm} les définissent pour les gaz; et le niveau de la mer pour les altitudes et les pressions atmosphériques. L'emploi en serait heureux, par exemple, dans les recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur. Cela rendrait les résultats immédiatement comparables, au lieu de les rapporter à des points fort variables comme on l'a fait.

III. — UNITÉS MÉCANIQUES NORMALES.

Pour qu'un système de mesures soit cohérent, il faut que ses unités répondent à certaines conditions dont il faudra tenir compte en effectuant la réforme du système actuel des mécaniciens. Je vais les examiner.

Afin d'éviter toute confusion entre les unités actuelles et les unités réformées, basées sur la valeur normale de la gravité $G = 10$, j'appellerai celles-ci *unités normales*

et pour désigner chacune d'elles, j'affecterai du mot *normal* le nom de l'unité actuelle correspondante. Du jour où un Congrès de mécaniciens, adoptant $G \equiv 10$, supprimerait par ce fait les unités actuelles, cette distinction ne serait plus nécessaire.

En étudiant le système réformé, il ne faut pas perdre de vue qu'il peut et doit devenir un système pratique C.G.S. d'unités mécaniques, et pour cela il faudra appliquer le principe posé en 1864 par l'Association britannique lorsqu'elle décida que les unités du système pratique électromagnétique satisferaient à la relation fondamentale

$$I = \frac{E}{R}$$

En Mécanique, la relation fondamentale à satisfaire doit être

$$f = m\gamma$$

Il en est encore d'importantes entre le travail et la force vive, entre l'impulsion et la quantité de mouvement, etc. :

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}mv^2 \quad ft = mv$$

Dans la première relation, γ est une valeur particulière d'une quantité physique de dimensions LT^{-2} dont l'expression numérique dépend de L et de T. Des mêmes unités dépendra l'unité de vitesse, de dimensions LT^{-1} . Enfin apparaissent aussi dans ces formules les unités pratiques de travail, de masse et de force. Telles sont les principales unités qu'on devra examiner.

Dans le système normal, comme dans le système actuel, pour arriver à définir le kilogrammètre, il faut partir de la notion de force et non de masse. Cette différence d'origine est la seule qui subsistera entre les unités pratiques C.G.S. proprement dites, mégadyne, hectomégerg, etc., et les unités mécaniques normales qui leur sont équivalentes, kilogramme-force normal, kilogrammètre

normal, etc. On confondra les deux systèmes en regardant les noms correspondants comme synonymes et l'unité normale comme une conception pratique représentative de l'unité C. G. S.

Si l'on applique au kilogramme-force la formule fondamentale, on a

$$1 = mg$$

On voit que la masse de kilogramme est $\frac{1}{g}$ et que l'unité naturelle de masse est uniquement celle de g kilogrammes, soit 9800 dans le système actuel et 1000 en le myriagramme pour les unités normales.

L'idée de prendre le myriagramme pour unité de masse ne paraîtra pas choquante, si l'on remarque que, dans le système C. G. S., le gramme, unité théorique, étant un sous-multiple du kilogramme étalon, l'unité pratique peut bien en être un multiple, le myriagramme. Je crois cela préférable au rétablissement, comme unité scientifique, du kilogramme, unité marchande. Ce rétablissement nécessiterait un artifice, comme l'introduction d'un coefficient de proportionnalité $\frac{1}{10}$ dans l'expression de la force qui deviendrait

$$f = \frac{1}{10} ms$$

Il me semble mauvais de le faire pour le système pratique C. G. S., quand on ne le fait pas pour le système théorique.

On pourrait bien encore prendre pour unité de force l'hectogramme-force normal, ou bien pour unité de longueur le decamètre, ce qui donnerait $G \equiv 1$. Ces deux artifices, en rétablissant le kilogramme, conduiraient très loin du système actuel, et le mieux est d'accepter le myriagramme. La chose est d'ailleurs peu importante en elle-même, car personne n'a jamais été gêné, dans le système actuel, par l'unité implicite de masse bien plus bizarre de

9810⁶. Peu nombreux même sont ceux qui se sont aperçus de son étrangeté. Je supposerai donc adoptée l'unité de masse myriagramme, ce qui nous conduit au système suivant.

À côté du nom théorique de l'unité C. G. S., j'inscrirai comme synonyme le nom de l'unité normale qui en est la représentation pratique et un symbole destiné à la désigner par abréviation. En regard, on trouvera l'unité actuelle.

UNITÉS NORMALES.	UNITÉS ACTUELLES.
Force (base), mégadyne représentée pratiq. par le kilogr.-force normal (N. kg. f.) = 10 ⁶ dynes.	Force (base), kilogr.-force (Paris) kg. f. = 9,981.10 ⁶ dynes.
Masse (dérivée), myriagramme = 10 ⁴ cgs.	Masse (implicite), masse de 9810 ⁶ .
Longueur , mètre = 10 ² cgs. — Temps , sec = 1 cgs. — Vitesse , $\frac{m}{sec} = 10^2$ cgs.	
Accélération , $\frac{m}{sec^2} = 10^2$ cgs.	
Pression , mégadyne ou kilogr.-force normal par cm ² ou barie = 10 ⁶ cgs.	Pression , kilogr.-force par cm ² = 0,981.10 ⁶ cgs.
Travail , hectomégerg ou kilogrammètre normal (N. kgm) = 10 joules = 10 ⁸ ergs.	Travail , kilogrammètre Paris (kgm) = 98,1 mégergs = 9,81 joules = 0,981.10 ⁸ ergs.
Puissance , hectomégerg par sec. ou N. kgm. par sec. = 10 watts = 10 ⁸ cgs.	Puissance , kilogrammètre par sec. kgm p. s. = 9,81 watts = 0,981.10 ⁸ cgs.

Pour les puissances industrielles, on emploie un multiple de l'unité naturelle :

Poncelet normal ou myriamég- erg par sec. = 100 N. kgm p. s. = 1 kilowatt = 10 ¹⁰ ergs p. s.	Poncelet = 100 kgm p. s. = 981 watts = 0,981.10 ¹⁰ ergs p. sec.
--	---

Quant au cheval-vapeur, le mieux serait de l'abolir. L'unité de l'avenir, pour la puissance mécanique, ne peut être qu'une unité équivalente à celle des électriciens, le kilowatt, car avec les progrès de l'électromécanique, lorsque

dans toute usine un peu importante la dynamo servira d'intermédiaire entre la vapeur et la machine-outil, on se lassera de compter en chevaux, pour traduire ensuite en kilowatts. Dès aujourd'hui, les constructeurs l'ont compris, puisqu'ils disent déjà « une machine à vapeur de 100 kilowatts ».

L'unité de $100 \frac{\text{N. kgm}}{\text{sec}}$ répond bien à la condition d'égaliser le kilowatt. Je l'ai nommée *poncelet normal*, on pourrait tout aussi bien l'appeler d'un autre nom tel que *cheval métrique*, s'il est vrai que les constructeurs tiennent à l'expression *cheval*; l'important serait de la définir comme unité industrielle fondamentale de puissance. Si l'on jugeait indispensable de tolérer le cheval-vapeur, en attendant sa fin naturelle, la substitution du N. kgm au kgm. le rapprocherait du but pour lequel il fut créé, en le rendant plus voisin du horse-power anglais qu'on lui assimile. Le N. kgm valant $1^{\text{kgm}}, 019$, le cheval de $75^{\text{N. kgm}}$ vaudrait $76^{\text{kgm}}, 425$, le horse-power $76^{\text{kgm}}, 055$ et le cheval-vapeur actuel 75^{kgm} . Le faible écart de ces nombres montre qu'une telle réforme, loin de faire une révolution ou même d'apporter la moindre perturbation, pourrait passer inaperçue, sauf en ce qui concerne la simplicité des calculs.

Ce système offre d'autres avantages d'ordre théorique. La barie (créée par M. Guillaume), unité de pression des physiciens, mégadyne par cm^2 , deviendrait l'unité industrielle et prendrait un sens concret, kilog.-force normal par cm^2 . De même la thermie (créée par M. Lippmann) étant une unité de chaleur équivalente à l'erg, le N. kgm ou hectomégerg vaudrait l'hectomégathermie ou 10^8 thermies, tandis que le kgm vaut $0,981 \cdot 10^8$ thermies. De plus, avec l'usage du kgm on avait deux nombres pour représenter l'équivalent mécanique de la chaleur, 425 pour les unités mécaniques, 416 pour les unités C. G. S. mécaniques ou électriques. Il ne reste que ce dernier nombre avec le N. kgm.

$$1 \text{ cal. kg} = 425 \text{ kgm} = 416 \text{ N. kgm} = 416 \cdot 10^8 \text{ ergs} = 416 \cdot 10 \text{ joules}$$

Enfin je ferai remarquer que la représentation pratique de la mégadyne par un poids, force la plus simple à se représenter la plus comparable dont l'homme puisse disposer, donnerait à ce système une supériorité réelle sur tout système issu des seuls principes C. G. S. Mégadyne, hectomégerg, myriamégerg par sec. ou kilowatt ne disent rien à l'esprit sur leur ordre de grandeur, tandis que N. kg. force, N. kg. mètre, 100 N. kg. m. par sec. sont clairs pour tous, évoquant à l'esprit le poids du kilog., le travail qu'il produit en tombant d'un mètre, ou la puissance correspondant à 100^{kg} tombant d'un mètre par sec. non plus à Paris, ni à la latitude 45°, mais en un lieu spécial, situé au sein de la Terre, lieu normal de pesée où $G = 10$. C'est là le principal avantage de ces synonymes pratiques associés au nom théorique.

IV. — LIEU NORMAL ET LIEU PRATIQUE DE PESÉE DES CORPS.

J'ai désigné, pour la commodité du langage, sous le nom de *lieu normal de pesée*, le lieu où la gravité atteint la valeur normale $G = 10 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}$. De même le lieu pratique serait celui où la gravité atteint sa valeur pratique $g = 9^{\text{m}}, 80$.

Lieu pratique. — Il est facile de calculer à quelle latitude $g = 9^{\text{m}}, 80$ au niveau de la mer. L'*Annuaire du Bureau des Longitudes* donne la formule de g pour une latitude λ :

$$g = 9^{\text{m}}, 806059 - 0^{\text{m}}, 025028 \cos 2\lambda$$

On trouve ainsi pour $g = 9^{\text{m}}, 80$

$$\lambda = 37^{\circ} 59' 42''$$

Si l'on adopte pour $g_{45^{\circ}}$ au lieu du nombre $9^{\text{m}}, 806059$ de la formule précédente le nombre de M. Desforges admis par le Bureau international des Poids et Mesures $9^{\text{m}}, 80665$, cela donnerait $\lambda = 37^{\circ} 17' 46''$.

Telle est, avec les données actuelles, la latitude où l'on

rencontre, au niveau de la mer, les deux parallèles terrestres qui constituent le lieu pratique de pesée.

Lieu normal. — On sait que g varie de l'équateur au pôle de $9^m,78$ à $9^m,83$ environ et que la valeur 10^m , qui ne se présente pas à la surface, peut être atteinte dans les profondeurs du sol.

En effet la densité moyenne de la Terre fournie par les méthodes astronomiques est 5,5, tandis qu'elle est voisine de 2,5 pour les couches superficielles; on en conclut qu'elle est voisine de 10 pour les portions centrales. Par suite de cet accroissement de densité, g qui devrait diminuer lorsqu'on s'enfonce dans le sol, si la Terre était homogène, croît d'abord jusqu'à un maximum, pour décroître ensuite.

Laplace puis Roche ont donné des formules basées sur des considérations astronomiques, qui relient soit la densité, soit g à la distance au centre. Airy a déterminé expérimentalement l'accroissement de g depuis la surface jusqu'au fond des mines de Harton (384^m). Ses expériences concordent très bien avec la formule de Roche, moins bien avec celle de Laplace. Voici la formule de Roche, où la valeur g_0 de la gravité à la surface du sol devient g à la distance d du centre de la Terre, sur un même rayon terrestre pris pour unité de longueur,

$$g = \frac{25}{13} g_0 d \left(1 - \frac{12}{25} d^2 \right)$$

En y faisant $g = 10^m$, cette formule donne l'équation

$$d^3 - \frac{25}{12} d + \frac{65}{6 g_0} = 0$$

Appliquons-la successivement au rayon équatorial de la Terre, puis au rayon polaire (¹).

(¹) Tous les calculs qui vont suivre, effectués en 1901, l'ont été avec la valeur admise jusque-là pour g_{45° , soit $9^m,806009$, et non pas avec le nombre de M. Desforges.

A l'équateur $g_0 = 9^m, 78103$ et le rayon terrestre équatorial $E = 6378393^m$. L'équation devient

$$d^3 - 2,083333 d + 1,107586 = 0$$

Elle possède une racine négative étrangère au problème physique et deux racines positives d_1 et d_2 qui lui conviennent :

$$d_1 = 0,970772 \quad d_2 = 0,687872$$

d_1 et d_2 sont exprimées en fonction de E pris pour unité; les distances correspondantes en mètres e_1 et e_2 seront

$$e_1 = d_1 E = 0,970772 \times 6378393^m = 6191966^m$$

$$e_2 = d_2 E = 0,687872 \times 6378393^m = 4387519^m$$

Au pôle $g_0 = 9^m, 83109$ et le rayon terrestre polaire $P = 6356549^m$. L'équation devient

$$d^3 - 2,083333 d + 1,101946 = 0$$

Laissant de côté la racine négative, on trouve pour les positives

$$d_1 = 0,978143 \quad d_2 = 0,679586$$

Ces quantités, exprimées avec le rayon polaire P pour unité, donnent en mètres les distances au centre p_1 et p_2 :

$$p_1 = d_1 P = 0,978143 \times 6356549^m = 6217614^m$$

$$p_2 = d_2 P = 0,679586 \times 6356549^m = 4319822^m$$

Il existe donc sur tout rayon terrestre deux points où $G = 10$. L'ensemble des premiers, plus voisins de la surface, constitue une première nappe du lieu normal; les autres, plus rapprochés du centre, forment la seconde nappe. Celles-ci sont ovoïdes et l'on va voir qu'elles peuvent être confondues avec des ellipsoïdes de révolution au même degré d'approximation que la Terre.

Première nappe. — Elle a pour demi-grand axe (axe polaire)

$$p_1 = 6217614^m$$

et pour demi-petit axe (axe équatorial)

$$e_1 = 6\,191\,966^m$$

Suivant ces deux directions, on rencontre la première nappe à des profondeurs au-dessous du niveau de la mer : $E - e_1 = 186\,427^m$ et $P - p_1 = 138\,935^m$. Cette nappe est allongée suivant la ligne des pôles de la Terre. L'allongement est $\frac{P_1 - e_1}{p_1} = \frac{1}{242,4}$, soit environ $\frac{1}{242}$, tandis que suivant cette direction la Terre présente un aplatissement $= \frac{1}{292}$.

J'ai cherché à déterminer si la nappe s'éloigne notablement d'un ellipsoïde de révolution construit sur les mêmes axes. Je ferai remarquer *a priori* que l'écart maximum aura lieu pour une latitude voisine de 45° . J'ai choisi celle pour laquelle $g = 9^m,81$ qu'on trouve être $\lambda = 49^\circ 31' 47'',47$ (par la formule de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* citée précédemment).

J'ai calculé ensuite la latitude géocentrique correspondante $\lambda_1 = 49^\circ 20' 8'',31$ par la formule

$$\text{tang } \lambda_1 = \frac{b^2}{a^2} \text{ tang } \lambda$$

où a = demi-grand axe, b = demi-petit axe.

J'ai enfin déterminé :

1° *La longueur du rayon* de l'ellipsoïde terrestre suivant la direction λ_1 ;

2° *La distance*, à partir du centre, à laquelle ce rayon perce l'ellipsoïde décrit sur les axes de la première nappe ;

3° *La distance* que donnerait la formule de Roche, appliquée directement pour $G = 10$, au même rayon terrestre.

La comparaison des deux derniers nombres indiquera l'écart cherché.

Résultats. — Le rayon terrestre suivant la direction λ_1 est $R = 6365799^m$.

La formule de Roche indique que $g = 10$ suivant cette direction à une distance du centre $d_1 = 0,975101$ (première nappe) ou en mètres $D_1 = d_1 R$

$$D_1 = 0,975101 \times 6365799 = 6207295^m$$

Suivant la même direction le rayon de l'ellipsoïde

$$\rho_1 = 6206684^m$$

La différence $D_1 - \rho_1 = 611^m$, soit environ $\frac{1}{10000}$ de ρ . Cela montre que la surface de la première nappe serait à peine extérieure à l'ellipsoïde.

Deuxième nappe. — Elle a pour demi-grand axe (axe équatorial)

$$e_2 = 4387519^m$$

et pour demi-petit axe (axe polaire)

$$p_2 = 4319822^m$$

Profondeur à l'équateur $E - e_2 = 1990874^m$ et au pôle $P - p_2 = 2036727^m$. Elle est aplatie comme la Terre suivant la ligne des pôles, tandis que la première nappe est allongée. Aplatissement $\frac{e_2 - p_2}{e_2} = \frac{1}{64,8}$, soit sensiblement $\frac{1}{65}$.

Pour voir de combien cette nappe s'éloigne d'un ellipsoïde de révolution, j'ai fait les mêmes calculs que pour la première. J'ai trouvé par la formule de Roche que $g = 10$ suivant la direction λ_1 définie plus haut à une distance $d_2 = 0,683012$ (deuxième nappe). La distance au centre en mètres est

$$D_2 = d_2 R = 0,683012 \times 6365799^m = 4347918^m$$

Le rayon de l'ellipsoïde décrit sur les demi-axes e_2 et p_2

est, suivant la direction λ_1 ,

$$\rho_2 = 4348183^m$$

On a

$$\rho_2 - D_2 = 265^m$$

soit environ $\frac{1}{16000}$ de ρ_2 . La deuxième nappe serait à peine intérieure à l'ellipsoïde et peut se confondre avec lui. On voit par là que les deux nappes ovoïdes qui composent le lieu normal de pesée peuvent être assimilées à des ellipsoïdes de révolution avec la même approximation que la Terre. On les rencontre à des profondeurs moyennes voisines de 160^{km} pour la première, de 2000^{km} pour la seconde.

Mais tous ces nombres n'ont qu'un intérêt de curiosité, leur précision n'est qu'apparente et mérite le même degré de confiance que la formule de Roche. J'ai surtout voulu montrer par là qu'on peut tout aussi nettement concevoir, comme lieu normal de pesée, le lieu où $G = 10$, que Paris ou la latitude 45° . Mais ce lieu fût-il hypothétique, j'estime que l'on aurait tout intérêt à adopter quand même cette notion, pour les avantages qu'elle apporte.

V. — APPLICATION DES UNITÉS MÉCANIQUES NORMALES.

Pour montrer la commodité que présente l'usage des unités normales, je vais en faire l'application à quelques exemples, en comparant les calculs à ceux que l'on devrait faire dans le système actuel. En principe, on calculera dans l'un ou l'autre système suivant qu'on représentera la masse par $\frac{P(N. kg. force)}{10}$, c'est-à-dire en myriagrammes, ou par $\frac{P(kg. force Paris)}{9,81}$.

J'attirerai d'abord l'attention sur deux données qui peuvent être très commodes dans les calculs industriels.

1° Une masse de 1^{kg} qui pèse $1^{N. kg. force}$ au lieu normal

ne pèse que $0^{\text{N.kg.f.}},98$ au lieu pratique de pesée. Il s'ensuit que 100^{kg} tombant de 1^{m} au lieu pratique ne feront que $98^{\text{N.kgm}}$ au lieu de 100 qu'ils produiraient en tombant au lieu normal. De sorte que, pour avoir le travail produit par la chute d'un corps à la surface du sol approximativement et au lieu pratique exactement, il suffit de faire le calcul pour la chute au lieu normal, ce qui est particulièrement simple, et d'en retrancher 2 pour 100.

2° La masse qui pèserait $1^{\text{N.kg.f.}}$ au lieu pratique (L. P.) pèsera $1^{\text{N.kg.f.}},020408$ au lieu normal (L. N.); ce sera donc une masse de $1^{\text{kg}},02$. Il s'ensuit que pour, produire un travail de $100^{\text{N.kgm}}$, il faudra laisser tomber 102^{kg} de 1^{m} au lieu pratique, alors qu'il suffirait de 100 au (L. N.).

De sorte que pour calculer la masse dont le déplacement vertical correspond à un travail donné, à la surface du sol approximativement, et au (L. P.) assez exactement, il suffit encore de faire le calcul pour le (L. N.), toujours très simple, et de le majorer de 2 pour 100.

Ainsi, défalcation de 2 pour 100 quand on calcule le travail fourni par la chute d'une masse donnée, majoration de 2 pour 100 quand on calcule la masse dont la chute ou l'élévation correspond à un travail donné.

PREMIER EXEMPLE. — Calculer le débit que peut donner une pompe foulante qui absorbe *utilement* P kilowatts fournis par un moteur électrique et élève l'eau à H mètres.

A. *Calcul pratique* (pour le L. P.). — Ce genre de calcul correspond aux conditions qui devraient légalement définir le débit d'une pompe et sa valeur marchande.

$$P(\text{kilowatts}) = P(\text{N.poncelets}) = 100 P(\text{N.kgm. par sec}).$$

Au (L. N.) cela permet d'élever par sec. $100 P^{\text{(kilog.)}}$ à 1^{m} , ou à $H^{\text{mètres}}$ une masse de

$$\frac{100 P}{H} (\text{kilog.})$$

A la surface du sol au (L. P.), il faut majorer cette masse de 2 pour 100, soit

$$\frac{102}{100} \frac{100 P}{H} \text{ litres par sec.}$$

B. *Calcul exact pour une valeur donnée de g.* — Calculons ce débit pour un lieu où la gravité égale $g \frac{m}{sec^2}$.

Soit X le débit en litres par sec.

La masse en unités normales est $\frac{X}{10}$ myriagrammes.

Le poids vrai au lieu g est $\frac{X}{10} g^{(N. kg. f.)}$.

Le travail pour élever cette masse à H mètres est

$$\frac{X}{10} g H^{(N. kgm)}$$

Il doit être égal à celui fourni en 1 sec. par une puissance de $P^{(kilowatts)}$ ou $P^{(N. poncelets)}$, c'est-à-dire à $100 P^{(N. kgm)}$.

On a donc

$$\frac{X}{10} g H = 100 P$$

$$X = \frac{10}{g} \frac{100 P}{H}$$

C. *Calcul en unités actuelles.* — Je vais effectuer le même calcul qu'en B avec les unités actuelles.

X débit en litres par sec.

Poids à Paris $X^{(kg. f. Paris)}$.

Masse $\frac{X}{9,81}$.

Poids vrai au lieu g en kg. f. Paris $\frac{X}{9,81} g$.

Travail nécessaire pour élever X lit. à H mètres par sec. $\frac{X}{9,81} g H^{(kgm Paris)}$.

Il faut l'égaliser à celui fourni en 1 sec. par une puissance de $P^{kilowatts}$

$$P \text{ kilowatts} = P \frac{1000}{736} \text{ chevaux} = P \frac{1000}{736} \times 75 \text{ (kgm Paris par sec.)},$$

on aura

$$\frac{X}{9,81} gH = P \frac{1000}{736} 75$$

d'où

$$X = \frac{9,81}{g} \frac{75}{736} 1000 \frac{P}{H}$$

Tous calculs effectués, on trouvera naturellement le même nombre qu'en B, mais après avoir fait usage de multiplieurs et diviseurs inutiles. En effet, on peut écrire l'expression précédente sous la forme

$$X = \frac{10}{g} \frac{100 P}{H} \frac{9,81 \cdot 75}{736}$$

dans laquelle le dernier facteur est égal à 1.

DEUXIÈME EXEMPLE. — Calculer la puissance d'une chute d'eau de H mètres sous un débit de M mètres c. par sec.

A. *Calcul pratique* (pour le L. P.). — Ce calcul est fait dans les conditions qui devraient légalement définir la puissance et la valeur marchande d'un moteur hydraulique.

Poids normal de l'eau tombant par sec. : 1000 M^(N. kg. f.).

Travail par sec. pour la chute au (L. N.) : 1000 MH^(N. kgm).

Puissance correspondante en poncelets normaux ou kilowatts $\frac{1000 MH}{100}$.

Pour la chute réelle à la surface du sol au (L. P.), il faut en défalquer 2 pour 100, ce qui donne

$$\frac{98}{100} 10 MH = 9,8 MH^{(N \text{ poncelets})}$$

B. *Calcul exact pour une valeur donnée de g.*

Masse en myriagrammes, 10² M.

Force en (N. kg. f.), 10² Mg.

Travail par sec., 10² MgH.

Puissance en N. poncelets ou kilowatts MgH.

C. *Même calcul qu'en B avec les unités actuelles.*

La masse d'eau par sec. est $\frac{10^3 M}{9,81}$.

La force en kg. f. Paris = $\frac{10^3 Mg}{9,81}$.

Le travail par sec. en kgm est $\frac{10^3 Mg H}{9,81}$.

La puissance est en poncelets $\frac{10}{9,81} Mg H$; en chevaux $\frac{10^3 Mg H}{9,81 \cdot 75}$.

Pour la transformer en kilowatts, il faut multiplier la puissance en poncelets par $\frac{981}{1000}$ et la puissance en chevaux par $\frac{736}{1000}$, ce qui conduira au même résultat naturellement, tous calculs effectués, mais au prix d'opérations inutiles qui se compensent.

TROISIÈME EXEMPLE. — Calculer le travail nécessaire pour lancer un projectile de M^{kg} avec une vitesse initiale de $V \frac{m}{sec}$.

A. *Calcul en unités mécaniques normales.*

Masse en myriagrammes $\frac{M}{10}$.

Demi-variation de force vive $\frac{1}{2} \frac{M}{10} V^2 = \mathfrak{E}^{(N. kgm)}$.

B. *Calcul en unités mécaniques actuelles.*

Poids en kg. f. Paris, $M^{(kg. f.)}$.

Masse en unités actuelles $\frac{M}{9,81}$.

Demi-variation de force vive = $\frac{1}{2} \frac{MV^2}{9,81} = \mathfrak{E}'^{(kgm. Paris)}$.

$\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{E}'$ différent d'environ 2 pour 100.

CONCLUSIONS.

La très faible différence des unités normales et des unités actuelles, environ $\frac{1}{50}$, est de l'ordre de grandeur de

celle que tolèrent les industriels lorsqu'ils assimilent le cheval-vapeur français au horse-power anglais. Cette assimilation courante qui néglige $\frac{1}{75}$ de la valeur de l'unité, ne choquant et ne gênant personne, on peut en conclure que remplacer le kgm. actuel par le N. kgm serait une réforme qui n'apporterait aucun trouble et passerait industriellement inaperçue. Ses multiples avantages, tant théoriques que pratiques, dont on a pu juger par les exemples précédents, invitent à l'effectuer. Je rappelle ce que j'ai dit, que le N. cheval-vapeur de $75 \text{ N. kgm. p. sec.}$ pourrait être toléré actuellement; il ne différerait du horse power que de $\frac{1}{190}$ en plus, tandis que le cheval-vapeur actuel en diffère de $\frac{1}{75}$ en moins. Mais l'unité normale rationnelle de puissance industrielle, le poncelet normal, ou si l'on veut cheval métrique, équivaldrait au kilowatt, ce qui est le point fondamental. Il suffirait, pour réaliser cette réforme capitale, d'une décision d'un congrès de physiciens d'abord, adoptant pour valeur normale de la gravité $G = 10$. Cela ne tarderait pas à entraîner l'adhésion des congrès de mécaniciens et d'électriciens et de celle de la Conférence générale des Poids et Mesures.

Dans l'exposé qui précède, je me suis attaché à conserver tout ce qu'il est à la rigueur possible de garder du système actuel des mécaniciens, principes, noms des unités, et cela dans le but d'éviter les impédiments. Ainsi toute la réforme se réduit au seul changement de la valeur officielle $g = 9^m,81$ en la valeur normale $G = 10 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}$. Il n'en reste pas moins des points faibles, des lacunes sans intérêt pour l'industrie, mais de nature à heurter l'esprit des physiciens. Le mot *gramme* pris isolément ne peut plus aujourd'hui signifier autre chose qu'une masse; il n'y a donc plus lieu d'employer jamais l'expression *gramme-masse*. Il n'en est pas de même de l'expression *gramme-*

force qu'il faut bien utiliser, faute de mieux, pour exprimer le poids, ne serait-ce que pour désigner le kilogramme-force normal, unité pratique de force du système que je viens d'exposer. On va voir que cette association de deux mots distincts n'est pas heureuse, mais que dire du mot *kilogrammètre* auquel je n'ai pas voulu toucher? Il nous ramène à la confusion complète entre la masse et le poids, car dans ce mot, par suite des conventions reçues et de la nature de l'unité, kilogramme ne peut représenter qu'une force. Il faudrait dire kilogramforce-mètre et encore en écrivant en un seul mot kilogramforce, sans quoi kilogramme-force-mètre signifierait « produit du kilogramme par une force et par le mètre », ce qui n'aurait pas le sens désiré.

Pour que le système des unités normales fût irréprochable aussi bien dans la désignation de ses unités, qu'il l'est, je crois, dans leur nature et dans leur valeur, il faudrait faire choix d'un mot unique désignant sans ambiguïté le poids normal du gramme, unité secondaire de force. Au contraire, dans le cas général, les mots *poids du gramme* à Paris, à la latitude 45°, etc., suffiraient pour s'exprimer. Pour cette unité au lieu d'adopter un nom quelconque mieux vaudrait par son étymologie en rappeler la nature. L'expression *gramforce* écrite en un seul mot pourrait suffire; mais il n'est pas logique d'associer en un seul deux mots, l'un grec, l'autre français, ni d'imposer aux physiciens étrangers le mot français *force*. En le traduisant en grec, on éviterait ces deux inconvénients et l'on arriverait au mot *gramdyne* qui pourrait encore avoir l'avantage de rappeler, par sa terminaison, la relation de l'unité avec la dyne. Mais, quel que soit le mot adopté, les physiciens auraient avantage à faire cesser l'incorrection du langage actuel, en prenant une décision dans ce sens, en même temps qu'ils adopteraient $G = 10$ pour valeur normale de la gravité. Il n'y aurait plus alors

aucune ambiguïté, ni anomalie dans le langage : le gramme serait la masse, le gramdyne son poids normal, poids au lieu où $G = 10$. L'unité pratique de force, kilogramme-force normal, serait le kilogramdyne et le kilogrammètre normal prendrait le nom logique de kilogramdynemètre.

Voilà ce qu'il faudrait pour compléter utilement le système que j'ai exposé, mais ce serait peut-être demander beaucoup aux mécaniciens, tandis qu'on pourrait le réclamer hardiment des physiciens. Le mieux serait sans doute que ceux-ci prissent pour leur usage une telle résolution, en laissant leurs habitudes aux mécaniciens. Il est vraisemblable que ceux-ci seraient bientôt entraînés par l'exemple et gagnés aux nouveaux usages.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 juillet 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 juillet 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
44385 Quai des Grands-Augustins, 55.
